

SÉRIE A, N° 1047

N° D'ORDRE :

1886

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. A. DEMOLON

Directeur de la Station Agronomique de l'Aisne.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LA TERRE A BRIQUES
ENVISAGÉE COMME MILIEU NATUREL.

2^e THÈSE. — PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION DANS LES COLLOÏDES.

Soutenues le 9 mars 1926, devant la Commission d'Examen.

MM. L. BERTRAND, *Président.*

V. AUGER,

MOUTON,

} *Examineurs.*

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE ALBERT BLANCHARD

3 et 3^{bis}, Place de la Sorbonne

1926

SÉRIE A, N° 1047

N° D'ORDRE :

1886

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. A. DEMOLON

Directeur de la Station Agronomique de l'Aisne.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LA TERRE A BRIQUES
ENVISAGÉE COMME MILIEU NATUREL.

2^e THÈSE. — PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION DANS LES COLLOÏDES.

19

Soutenues le mars 1926, devant la Commission d'Examen.

MM. L. BERTRAND, *Président.*

V. AUGER, }
MOUTON, } *Examineurs.*

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE ALBERT BLANCHARD

3 et 3^{bis}, Place de la Sorbonne

1926

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen. M. MOLLIARD, Professeur. Physiologie végétale.

Doyen honoraire. . . . P. APPELL.

Professeurs honoraires. . . .
 P. PUISEUX.
 V. BOUSSINESQ.
 A. JOANNIS.
 H. LE CHATELIER.
 H. LEBESGUE.
 A. FERNBACH.



	ÉMILE PICARD.	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	G. KOENIGS.	Mécanique physique et expérimentale.
	E. GOURSAT.	Calcul différentiel et calcul intégral.
	P. JANET.	Électrotechnique générale.
	F. WALLERANT.	Minéralogie.
	H. ANDOYER.	Astronomie.
	P. PAINLEVÉ.	Mécanique analytique et mécan. céleste.
	E. HAUG.	Géologie.
	GABRIEL BERTRAND.	Chimie biologique.
	Mme P. CURIE.	Physique générale et radioactivité.
	M. CAULLERY.	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIE.	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.	Chimie minérale.
	ÉMILE BOREL.	Calcul des probabilités et Physique math.
	L. MARCHIS.	Aviation.
	JEAN PERRIN.	Chimie physique.
	H. ABRAHAM.	Physique.
	E. CARTAN.	Géométrie supérieure.
	L. LAPICQUE.	Physiologie générale.
<i>Professeurs.</i>	E. VESSIOT.	Théorie des groupes et calcul des variat.
	A. COTTON.	Physique générale.
	J. DRACH.	Application de l'analyse à la géométrie.
	CHARLES FABRY.	Physique.
	CHARLES PÉREZ.	Zoologie.
	A. LEDUC.	Physique théorique et physique céleste.
	LÉON BERTRAND.	Géologie appliquée et géologie régionale.
	R. LESPIEAU.	Théories chimiques.
	E. RABAUD.	Biologie expérimentale.
	P. PORTIER.	Physiologie comparée.
	É. BLAISE.	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD.	Botanique.
	C. MAURAIN.	Physique du globe.
	P. MONTEL.	Mécanique rationnelle.
	P. WINTREBERT.	Anatomie et histologie comparées.
	O. DUBOSCQ.	Biologie maritime.
	M. TIFFENEAU.	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	G. JULIA.	Mathématiques générales.
	A. JOB.	Chimie générale.
	N.	Géographie physique.
	E. HÉROUARD.	Zoologie.
	RÉMY PERRIER.	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	G. SAGNAC.	Physique théorique et physique céleste.
	E. PÉCHARD.	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	V. AUGER.	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.	Chimie minérale.
	A. GUILLET.	Physique.
	C. MAUGUIN.	Minéralogie.
	L. BLARINGHEM.	Botanique.
	A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.
	A. DEREIMS.	Géologie.
	R. DONGIER.	Physique du globe.
<i>Secrétaire.</i>	DANIEL TOMBECK.	

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
INTRODUCTION.	I
Origine des matériaux étudiés.	3
Théories sur la formation des limons quaternaires.	5
Texture physique de la terre à brique à ses divers niveaux.	9
Coefficient de surface.	12
Interprétation des résultats.	14
Relation entre l'eau de capillarité et le coefficient de surface.	16
Comparaison de la terre à brique et des sols qui en dérivent.	17
Examen des sables obtenus à la lévigation.	18
Texture élémentaire et texture réelle.	19
Conditions de transport et genèse des limons.	21
Méthodes d'analyse chimique.	23
Résultats de l'analyse des divers fractionnements.	26
Discussion des résultats.	27
Etude spéciale de la matière argileuse.	29
Action des solutions alcalines.	31
Silice pseudosoluble dans l'eau.	33
Recherche de l'alumine libre.	34
Eau de constitution de la matière argileuse.	35
Étude du titane.	39
Étude du manganèse.	43
Dosage du fer à l'état d'oxyde hydraté.	47
Étude du phénomène de rubéfaction de la terre à brique.	51
Composés résiduels du calcium dans la terre à brique.	54
Dosage du cuivre.	58
Soufre et phosphore.	60
Carbone.	61
Floculation de la matière argileuse de la terre à brique — pouvoir floculant des électrolytes.	64
Variations de la floculation avec la concentration en ions H.	67
Cas particulier de la chaux.	69
Action des non électrolytes.	70

Adsorption des matières colorantes.	71
Adsorption des alcaloïdes.	72
Adsorption des bases et des oxydes basiques.	73
Phénomènes d'échanges d'ions.	82
Variations du pH liées à l'échange d'ions.	84
Étude des phénomènes « tampon » et de leur mécanisme.	85
Application des notions précédentes à l'étude de l'acidification des limons. .	87
Comparaison de la méthode colorimétrique et de la méthode électrométrique dans la détermination du pH des limons.	89
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.	92

RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES
SUR
LA TERRE A BRIQUES
ENVISAGÉE COMME « MILIEU » NATUREL

On donne l'appellation de « Terre à brique » à toutes les terres ayant une plasticité suffisante pour se prêter à la confection de briques. Cette industrie — dont la production annuelle dépasse 700 000 tonnes — ayant des exigences des plus restreintes, on conçoit que la désignation précédente s'applique à des matériaux très variables et en particulier très inégalement argileux; d'autre part à côté des éléments fondamentaux, sable siliceux et argile, on y rencontre toujours une notable proportion d'éléments accessoires ou impuretés en relation avec la nature des roches qui par désagrégation leur ont donné naissance.

Il n'a jamais été dans nos intentions de nous livrer à l'étude d'une substance aussi mal définie. Par contre il nous a paru que les limons pleistocènes qui couvrent les vastes plateaux du Cambrésis, du Vermandois et du Santerre fournissent un matériel d'étude de grand intérêt. La puissance de développement de ces formations dont l'épaisseur atteint fréquemment 8 à 10 mètres, l'étude stratigraphique minutieuse qui en a été faite par les géologues, leur homogénéité en surface et en profondeur, leur utilisation très générale par l'industrie de la briqueterie si développée dans ces régions, enfin la fertilité réputée des sols agricoles qui en dérivent, sont autant de raisons qui nous ont incité à entreprendre ce travail destiné à combler les nombreuses lacunes

d'une étude très fouillée au point de vue géologique mais très peu avancée pour la partie physico-chimique, les limons n'étant pas compris dans les dépôts argileux qui ont fait l'objet d'un nombre considérable d'analyses, à un point de vue généralement purement industriel.

Nous exposerons notre travail en suivant le plan ci-après :

Chapitre I^{er}. — Origine des échantillons étudiés. — Théories professées par les géologues sur la formation des limons correspondants. — État de la question au point de vue général.

Chapitre II. — Étude de la texture physique des divers niveaux observés (terre à briques, ergeron, limon fendillé). Coefficient de surface — Texture élémentaire et texture réelle. — Comparaison de la terre à brique et de la terre arable qui en dérive. — Conditions de transport des limons. — Formations sédimentaires ayant pu contribuer à leur genèse.

Chapitre III. — Analyse chimique de la terre à briques : analyse rationnelle et éléments principaux dans les divers fractionnements de l'analyse mécanique. Discussion des résultats. — Étude spéciale de la matière argileuse. — Comparaison de diverses argiles. — Éléments accessoires : titane, manganèse, calcium, cuivre, soufre, phosphore, carbone. — Transformation chimique de la terre à briques en sol arable.

Chapitre IV. — Propriétés physico-chimiques de la terre à briques en relation avec ses colloïdes argileux :

Phénomènes de floculation.

Phénomènes d'adsorption et d'échange d'ions.

Propriété « tampon ». — Observations sur l'acidification des limons.

Chapitre V. — Conclusions générales.

CHAPITRE PREMIER

ORIGINE DES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS THÉORIES SUR LA FORMATION DES LIMONS QUATERNAIRES

Il nous paraît utile de bien situer tout d'abord les formations qui ont donné lieu à nos recherches et d'exposer sommairement les idées régnantes sur leur origine et leur constitution pour pouvoir examiner ultérieurement dans quelle mesure nos documents personnels viennent les modifier ou les confirmer.

Le limon des plateaux offre un développement remarquable dans le Saint-Quentinois et le Cambrésis ; il est peut-être la caractéristique de ces régions au point de vue géographique. La puissance de ses assises, généralement comprise entre 2 et 4 mètres, peut atteindre sur quelques points jusqu'à une dizaine de mètres. Ces conditions très favorables ont permis aux géologues d'en faire une étude très minutieuse basée surtout sur des observations stratigraphiques et dont les conclusions seules nous importent ici.

Les travaux classiques de Ladrière principalement, ont fixé de la manière suivante la succession des couches dont on observe la superposition :

Division supérieure : 1° Limon argileux supérieur (syn. Terre à briques, Lehm) ;

2° Limon sableux (syn. Ergeron, Loess) ;

3° Gravier.

Division inférieure. — 1° Limon gris cendré.

2° Limon rougeâtre fendillé.

3° Limon sableux.

4° Gravier.

Les assises sont toujours bien développées sur les plateaux de la région considérée. Une coupe y montre régulièrement au-dessous de la terre végétale la terre à briques de teinte plus ou moins rougeâtre qui se sépare nettement de l'ergeron sous-jacent de couleur jaune clair. La présence du limon fendillé de la division inférieure est plus irrégulière mais nous avons tenu à le faire figurer dans notre étude. L'existence de très nombreuses briqueteries qui en général utilisent par pur empirisme un mélange des diverses couches, facilite considérablement l'examen des coupes sur le terrain.

Nous avons retenu 4 points de prélèvements type au Nord de Saint-Quentin entre l'Oise et l'Escaut; ces points sont distants de 16 kilomètres de l'Est à l'Ouest et de 6 kilomètres du Nord au Sud. En chacun d'eux nous avons prélevé sur une même verticale et dans la zone moyenne les échantillons à examiner.

Nous indiquons ci-après la coupe en ces 4 points :

BOHAIN, COTE 125

Terre végétale.	0 m. 25
Terre à briques.	1 m. 20
Ergeron.	0 m. 80
Argile compacte.	1 m.
Sable.	

MONTBREHAIN, COTE 150

Terre végétale.	0 m. 25
Terre à briques.	1 m.
Ergeron.	0 m. 65
Limon rouge fendillé.	1 m. 20
Sable.	

BELLICOURT, COTE 135

Terre végétale.	0 m. 25
Limon rouge lisse.	0 m. 30
Ergeron.	0 m. 90
Limon rouge fendillé.	1 m.
Sables et graviers.	

SEQUEHART, COTE 130

Terre végétale.	0 m. 25
Limon rouge.	0 m. 80
Ergeron.	1 m.
Limon rouge fendillé.	1 m.
Sables et graviers.	

Nous avons été amené à étudier comparativement un certain nombre d'autres échantillons d'origine différente, généralement prélevés dans des briqueteries. Nous donnerons donc ci-après les indications et références utiles pour n'y point revenir ultérieurement.

D'une part nous avons prélevé diverses formations tertiaires susceptibles d'avoir contribué à la formation de nos limons locaux :

Sables blancs thanétiens qui forment à la base de la montagne de Laon des dépôts très homogènes.

Sables jaunes yprésiens — origine : Laon.

Sables verts landéniens — origine : La Fère.

Argile plastique sparnacienne à l'état de glaise bleu verdâtre prélevée à Pancy (Aisne) dans une ancienne tuilerie.

Argile à silex prélevée en Thiérache au contact même de la craie sénonienne, dont elle provient par décalcification et à 60 centimètres au-dessous de la surface du sol.

D'autre part, pour plus de généralité nous avons fait figurer quelques autres terres à briques provenant de briqueteries en exploitation : Vendeuil, Saint-Quentin, Chauny, et prélevés aussi en des points plus bas dans la vallée de l'Oise où se rencontre le limon dit de lavage provenant de l'entraînement par ruissellement du limon des plateaux.

A Vouel cote 75, la coupe est la suivante :

Terre arable.	0 m. 25
Limon rouge supérieur.	0 m. 80
Ergeron.	0 m. 60
Diluviums.	

A Ribemont cote 80, nous avons :

Terre arable.	0 m. 20
Limon rouge.	0 m. 80
Ergeron.	1 m.
Limon rouge fendillé.	3 m.

Enfin nous avons prélevé les dépôts analogues sur le plateau de Villejuif (briqueterie vers l'Hay) parce qu'ils ont fait l'objet d'études lithologiques diverses ; la plupart des auteurs y regardent l'ergeron comme un loess typique d'origine éolienne.

Etat actuel de nos connaissances sur la question. — Les géologues considèrent généralement les limons comme d'origine diluvienne. De Lapparent ⁽¹⁾ y voit le résidu final de la destruction des sables et argiles tertiaires dont on observe encore quelques lambeaux demeurés sur place ; les éléments ayant contribué à sa formation, transportés à faible distance, auraient une origine presque locale, le limon prenant un caractère sableux au voisi-

(1) Note sur le limon des plateaux dans le bassin de Paris. *B. Soc. Géol.*, 3^e série, XIII, 1882-1885, p. 456.

nage des sables, et argileux au voisinage des argiles. Les couches géologiques mères seraient, en ce qui nous concerne ici, les sables jaunes yprésiens (sables de Cuise), les sables thanétiens (sables blancs de Bracheux et sables verts glauconieux du Laonnois), ces derniers, altérables à l'air et de faciès souvent argileux ; il faut y joindre l'argile résiduelle provenant de la décalcification de la craie superficielle. Ces divers dépôts couvraient autrefois les plaines actuellement recouvertes de limon.

La classification que nous avons indiquée implique cette conclusion que le dépôt de l'ensemble des limons s'est fait en deux périodes, au cours de chacune desquelles on voit se reproduire la même série de phénomènes.

En général, les limons rougeâtres sont considérés comme les plus argileux. Stanislas Meunier par exemple écrit : « La partie supérieure de l'ergeron ayant subi la décalcification est bien plus argileuse que la région profonde. » L'ergeron, au contraire, est toujours décrit comme un limon essentiellement sableux et calcifère (jusqu'à 15 ou 20 pour 100 de CO_3Ca).

Dans l'hypothèse glaciaire de S. Wood le limon rouge à silex est considéré comme le résultat des alternatives de gel et de dégel superficiels à une époque où le sol était constamment gelé en profondeur.

D'autre part l'ergeron a fréquemment été assimilé au loess éolien typique qu'on rencontre dans la vallée du Rhin et en France sur le plateau de Villejuif (1). Celui-ci se présente comme un dépôt quaternaire très fin formé de grains de quartz toujours anguleux, de petites paillettes de muscovite avec imprégnation des sels alcalins. Ce loess plus ou moins riche en éléments argileux renferme jusqu'à 25 pour 100 de carbonate de chaux sous forme notamment de calcite cristalline ; on y trouve des traces de tiges herbacées témoin d'une végétation. Cet ensemble de caractères fait que beaucoup de géographes attribuent avec de Richthofen à de tels dépôts une origine éolienne.

Agafonoff (2) a donné récemment quelques arguments nouveaux

(1) AGAFONOFF et M^{lle} MALICHEFF, *Comptes rendus Ac. des Sc.*, t. 181, 10 août 1925, p. 252.

(2) *Comptes rendus Ac. des Sc.*, t. 178, 2 janvier 1924, p. 103.

en faveur de cette théorie, mais il déclare que la terre à briques qui recouvre le loess et qui ne renferme ni carbonate de chaux ni tubes argilocalcaires a dû se former dans des conditions différentes du loess typique. J. de Lapparent ⁽¹⁾ admet comme possible une origine mixte : le ruissellement serait intervenu pour effectuer le mélange des matériaux constituants dont le transport serait dû à l'action du vent. Quant au calcaire d'origine primitivement élastique, il aurait été remanié par dissolution et précipitation au sein de la masse. Nous verrons plus loin dans quelle mesure ces diverses hypothèses s'accordent avec les constatations d'ordre analytique.

Il a été publié quelques analyses de terres à briques du Nord de la France. Durot ⁽²⁾ a donné les résultats suivants pour les environs de Saint-Quentin.

Silice.	79,4
Fer et Alumine.	14,0
Carbonate de chaux.	4,2
Chaux des silicates.	0,1
Magnésie des silicates.	0,5
Sels solubles.	0,5
Non dosé.	0,3

Dessailly ⁽³⁾ a analysé comparativement deux échantillons, l'un de limon supérieur, l'autre d'erguson pris sur la même verticale à 1^m,10 de distance vers la partie supérieure de chacune des deux couches (commune d'Avion, Pas-de-Calais).

	LIMON SUPÉRIEUR	ERGÉRON
Perte au feu.	19,10	23,60
Silice.	64,07	55,71
Alumine.	8,10	4,89
Oxyde de fer.	3,95	2,98
Chaux.	0,93	9,86
Magnésie.	1,06	1,75

Il est fort difficile de tirer une conclusion quelconque de

(1) J. DE LAPPARENT, *Leçons de pétrographie*, 1923, p. 308.

(2) Cité par LADRIÈRE, *Bull. Soc. Géol. du Nord*, XXIX, 1900, p. 9.

(3) *Ann. Soc. Géol. du Nord*, XXIX, 1900, p. 55.

chiffres ainsi présentés qui ne permettent aucune comparaison sauf en ce qui concerne le carbonate de chaux.

Les argiles résiduelles de la craie n'ont guère été étudiées à notre connaissance. M. Le Chatelier⁽¹⁾ a donné quelques analyses de résidus siliceux retirés de calcaires marneux soumis à l'action d'un acide faible comme l'acide acétique. Il signale que la totalité de la silice semble y être combinée mais ces combinaisons n'auraient aucun rapport avec la kaolinite. D'après Vernadsky⁽²⁾ ces alumosilicates magnésiens des marnes seraient des produits d'addition de la forme $pMqA$ où M est un silicate hydraté magnésien et A un complexe d'aluminium, de silice et d'eau n'ayant pas la structure kaolinique mais celle des allophanes $SiO^2Al^2O^3nH^2O$ dont l'eau s'en va en totalité à basse température. Nous verrons comment se comportent les argiles résultant des phénomènes de décalcification spontanée de la craie sous l'influence des agents naturels, et leur analogie avec celles extraites des limons.

(¹) *La silice et les silicates*, 1914, p. 469.

(²) *La géochimie*, nouvelle collection scientifique, p. 185.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA TEXTURE PHYSIQUE DES DIVERS NIVEAUX

Nous avons tout d'abord soumis nos échantillons à cette dissection spéciale que représente l'analyse mécanique. Les indications qu'on trouve dans les documents géologiques correspondent à des indications un peu vagues : « limon sableux », « limon doux au toucher », « limon argileux ». Un peu plus de précision peut paraître désirable.

Bien qu'il n'existe dans ce domaine aucune méthode exempte de critiques, il nous a paru intéressant de mettre en œuvre un procédé d'un automatisme bien réglé, fournissant des résultats parfaitement comparables entre eux et qui donne une image de la texture, basée sur la répartition des particules d'après leurs dimensions moyennes.

Il n'existe jusqu'ici aucune convention uniformisant les limites des diverses fractions auxquelles aboutit l'analyse mécanique. Notre classification diffère peu de celles adoptées en Angleterre et aux Etats-Unis et qui font commencer les éléments sableux, la première à 0,04, la seconde à 0,05. Pour l'argile, nous avons adopté 0,005 comme aux Etats-Unis, les éléments supérieurs n'offrant aucune cohésion après dessiccation. Ceci correspond dans nos conditions expérimentales aux éléments restant en suspension après 24 heures de sédimentation. On remarquera que cette limite est plus sévère que celle adoptée en céramique où l'on a l'habitude de compter comme argile les grains n'ayant pas plus de 0,010. D'autre part, il ne nous a pas paru utile de fractionner au-dessous de 0,005 car il n'en résulte pas de propriétés nouvelles, l'ensemble de la fraction ainsi définie possédant

l'ensemble des propriétés des colloïdes suspensoïdes qui caractérisent l'argile.

Plusieurs conditions sont nécessaires à l'obtention de résultats satisfaisants. Il importe d'abord de détruire les agrégats de particules en procédant à une défloculation qui ramène l'échantillon à sa constitution élémentaire. Dans ce but nos échantillons, en général presque complètement décalcifiés naturellement, ont d'abord été traités par HCl à 2 pour 100 à froid pendant 2 heures ; on filtre et on lave pour éliminer complètement le chlorure de calcium à pouvoir floculant énergique, puis on introduit la matière dans la première allonge de l'appareil en s'aidant d'un jet de pissette. Cette défloculation préalable doit être complète pour obtenir des résultats satisfaisants. L'ébullition préconisée par Kopecky est insuffisante pour assurer dans certains cas la destruction complète des agrégats. Remarquons d'ailleurs que nous ne cherchons pas à mettre en lumière la texture réelle mais la constitution élémentaire des échantillons.

De ce fait que nous mettons en comparaison des terres complètement décalcifiées, nous éliminons le facteur assez variable représenté par les carbonates terreux qui rationnellement doit être examiné à part. Par ailleurs l'action des matières humiques, qui dans les sols cimentent les agrégats terreux et qui finalement se retrouvent avec l'argile, n'intervient pas dans le cas présent, nos échantillons prélevés en profondeur en étant exempts. Cette remarque permet d'éviter les calcinations ultérieures.

L'appareil de lévigation dont nous nous sommes servi et dont nous donnons ci-dessous un croquis (fig. 1) dérive de celui de Kopecky ⁽¹⁾ ; ses dimensions sont un peu différentes et nous associons deux appareils qui fonctionnent en parallèle. De plus, tandis que dans la technique de l'auteur les particules inférieures à 0,01 sont entraînées hors de l'appareil et comptées en bloc sous la dénomination « abschlammenbare Teile » [= particules décantables], nous avons établi une différenciation supplémentaire en réglant la vitesse du courant de manière à entraîner les éléments de diamètre supérieur à 0,02. Nous avons adjoint à l'appareil des

(1) Décrit par MM. MÜNTZ et GAUDECHON, *Ann. Soc. Agron.*, 1909, t. II, p. 401.

allonges de 12 litres munies de deux tubulures A et B permettant de recueillir facilement après coagulation la partie entraînée qu'on fractionne comme dans la méthode de Schloesing en séparant par siphonnage dans des flacons goulot de 1 litre la partie qui reste en suspension 24 heures. Pour un débit réglé à 4 litres

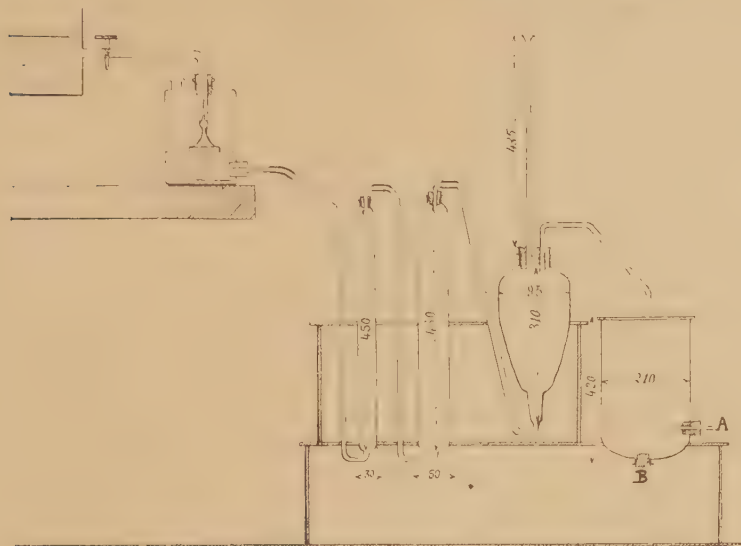


Fig. 1.

par minute, une mensuration microscopique a fourni pour les divers lots les dimensions extrêmes suivantes :

1 ^{re} allonge sable.	> 0 ^{mm} ,2
2 ^e allonge sable fin.	de 0 ^{mm} ,2 à 0,mm05
3 ^e allonge limon moyennement fin.	0 ^{mm} ,05 à 0 ^{mm} ,02
4 ^e fraction limon fils.	0 ^{mm} ,02 à 0 ^{mm} ,005
Argile colloïdale.	< 0 ^{mm} ,005

La prise d'essai est de 30 grammes de terre séchée à 100°. La durée d'une opération est d'environ une heure, temps nécessaire à la clarification de l'eau sortant de l'appareil. Deux allonges supplémentaires sont donc nécessaires pour recueillir le volume débité. On fait passer les dépôts obtenus dans des capsules de porcelaine ; après décantation on évapore au bain de sable et on pèse. On coagule les éléments fins entraînés par des traces

d'HCl et on les recueille après 24 heures; cette opération s'effectue aisément grâce aux tubulures, l'une A servant à l'écoulement de l'eau, l'autre B à l'entraînement du dépôt qu'on fait passer dans un goulot de 1 litre après filtration. On ajoute alors de l'eau distillée, on agite et on siphonne après 24 heures de sédimentation en renouvelant l'opération autant de fois qu'il est nécessaire. L'argile coagulée par HCl est reçue sur un filtre plat, lavée, détachée et pesée après dessiccation prolongée à l'étuve à 100°.

La somme des poids des divers fractionnements doit correspondre très sensiblement au poids de terre initial diminué des carbonates terreux, soit environ 99 pour 100 pour la plupart de nos échantillons. Nous avons d'ailleurs vérifié que deux lévigations successives d'un même échantillon fournissent des résultats dont l'écart ne dépasse pas 2 pour 100 en suivant rigoureusement la technique indiquée.

Lorsque nous avons eu affaire à des prélèvements renfermant plus de 1 pour 100 de carbonates terreux, nous leur avons fait subir une décalcification préalable en les traitant à froid par HCl à 1 pour 100 jusqu'à élimination totale de la chaux sur filtre. Les résultats sont donc toujours comparables et se rapportent dans tous les cas aux échantillons débarrassés de leurs carbonates alcalinoterreux.

Nous avons en outre calculé le coefficient de surface S introduit par W. Jackson ⁽¹⁾ pour la classification de Seger (argile = particules < 0^{mm},01). Pour l'adapter à la classification différente des éléments que nous avons utilisée, nous avons été amenés à appliquer d'autres coefficients appropriés. Ceux-ci ont été calculés en tenant compte de la remarque de Mellor ⁽²⁾ montrant que le diamètre moyen vrai d'un lot de particules compris entre D comme maximum et d comme minimum est donné par la formule :

$$\sqrt[3]{\frac{(D+d)(D^2+d^2)}{4}}.$$

En égalant à 1 le facteur correspondant au fractionnement le plus

⁽¹⁾ SCARLE, *Chemistry and physics of clays*, 1924, p. 56.

⁽²⁾ *Id.*, p. 57

grossier, on obtient pour les surfaces moyennes d'un même poids de particules de chaque fractionnement :

Sable moyen, fin.	0 ^{mm} ,5 à 0 ^{mm} ,2	1
Sable fin.	0 ^{mm} ,2 à 0 ^{mm} ,05	2,8
Limon.	0 ^{mm} ,05 à 0 ^{mm} ,02	10
Limon fin.	0 ^{mm} ,02 à 0 ^{mm} ,005	17
Argile.	< 0,005	93

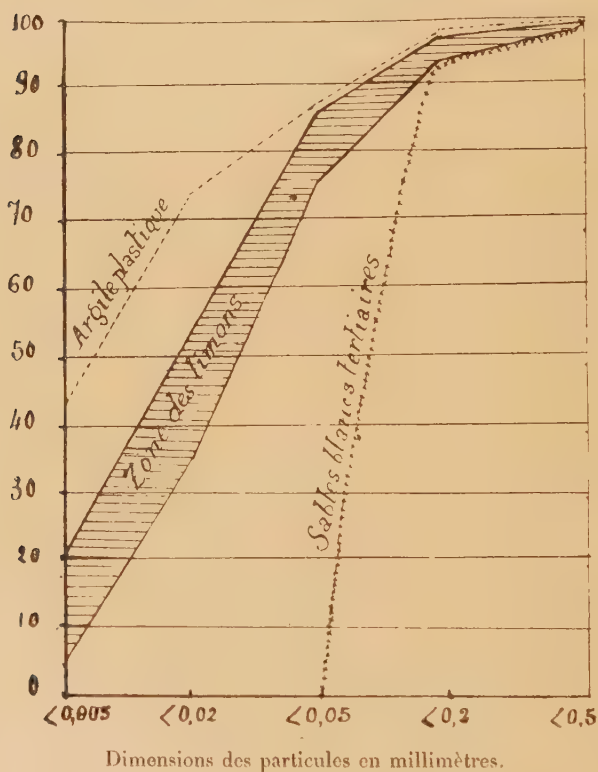
Les poids obtenus dans l'analyse multipliés par ces coefficients et divisés par 10 représentent les coefficients de surface *s* que nous avons fait figurer dans nos résultats :

		SABLE MOYENNEMENT FIN	SABLE FIN	LIMON	LIMON FIN	ARGILE	COEFFICIENT DE SURFACE
1. Bohain..	Terre à briques. . . .	5,5	11,3	48,6	23,4	9,4	179
	Ergeron.	8,7	8,4	44,8	30,5	5,9	153
	Limon rouge inf. . . .	3,1	6,8	50,4	33,3	4,9	153
2. Bellicourt..	Terre à briques. . . .	2,8	6,0	50,7	29,6	9,0	187
	Ergeron.	2,8	7,0	52,4	24,6	11,7	205
	Limon rouge fendillé. .	1,6	17,6	46,3	25,5	7,0	208
3. Montbrechain..	Terre à briques. . . .	5,5	8,3	39,6	32,0	13,4	221
	Ergeron.	5,0	10,2	47,8	25,0	10,5	191
	Limon rouge fendillé. .	4,4	8,7	44,8	33,1	7,4	182
4. Sequehart..	Terre à briques. . . .	3,8	8,7	44,0	33,4	8,3	181
	Ergeron.	3,5	7,6	47,0	32,9	7,0	170
	Limon rouge fendillé. .	2,4	7,7	42,9	36,1	9,4	194
5. Ribémont..	Terre à briques. . . .	4,0	11,2	45,2	30,8	7,0	167
	Ergeron.	3,4	8,8	52,8	30,6	2,4	130
	Limon rouge fendillé. .	4,5	29,0	47,9	10,5	5,5	125
6. Vouel. . . .	Terre à briques. . . .	11,7	14,7	36,8	17,7	17,1	231
	Ergeron.	14,1	46,4	15,2	10,8	11,6	157
	Ergeron.	1,8	17,4	38,7	38,0	2,6	133
7. Chauny. . . .	Limon rouge fendillé. .	1,2	18,5	44,5	23,7	10,6	188
	Terre à briques. . . .	1,5	4,5	41,8	43,8	7,0	182
9. Vendeuil. . .	Terre à briques. . . .	2,7	4,0	57,3	28,1	6,8	170
10. Chaourse. . .	Argile à silex provenant de la craie. .	4,3	18,5	41,0	23,5	12,5	203
11. Pancy. . . .	Glaize Sparnacienne..	1,0	10,9	16,2	28,8	42,0	459
12. Villejuif. . .	Terre à briques. . . .	2,1	11,6	36,6	32,7	18,0	263
	Ergeron.	2,0	18,0	38,8	36,0	4,6	148

L'examen des résultats ci-dessus conduit aux observations suivantes :

1° Une première caractéristique de ces formations est l'absence totale de sables grossiers. Les éléments sableux les plus gros ne dépassent pas $0^{\text{mm}},4$ de diamètre. D'autre part 75 à 85 pour 100 de la masse est constituée par des particules de dimensions inférieures à $0^{\text{mm}},05$. Ce sont donc essentiellement des dépôts à éléments fins (voir diagramme ci-dessous).

CONSTITUTION MÉCANIQUE DES LIMONS.
(Graphique des pourcentages accumulés.)



2° La proportion d'argile proprement dite est peu élevée comparativement aux glaises et argiles tertiaires. D'une manière générale l'ergeron est sensiblement moins argileux que la terre à brique supérieure et son homologue inférieur le limon rouge fendillé, mais dans bien des cas la différence est assez faible pour

que l'industrie de la briqueterie utilise indifféremment les trois couches séparément ou en mélange.

3° Le coefficient de surface S appliqué à ces matériaux de même nature ayant par conséquent une allinité comparable pour l'eau conduit à une mesure relative satisfaisante de leur plasticité, celle-ci se trouvant liée à la ténuité des particules. A cet égard les constatations expérimentales conduisent à la classification suivante :

	VALEURS DE S
Terres à briques maigres.	130 à 180
Terres à briques normales.	180 à 210
Terres à briques nécessitant l'incorporation de substances dégraissantes.	> 210 "
Glaises.	> 400

4° L'homogénéité de constitution sur de très grandes surfaces est également un trait caractéristique. Les prélèvements 1, 2, 3, 4 par exemple sont distants de 15 kilomètres E.-O. et de 6 kilomètres N.-S. sur un même plateau, mais on trouve bien au delà dans le Cambrésis et dans le Santerre le même type de dépôts s'intercalant au point de vue graphique dans ce que nous avons dénommé la « zone des limons ». Toutefois sur les pentes et aux altitudes les plus basses il n'en est plus tout à fait de même; l'ergeron y accuse une élévation des fractions sableuses provenant du diluvium sous-jacent ou de conditions de sédimentation différentes; la terre à briques y révèle un accroissement de ses éléments argileux entraînés de niveaux plus élevés par ruissellement. Ce ne sont plus là les formations types correspondant à des dépôts non remaniés.

5° L'argile à silex dérivant de la craie par décalcification possède une constitution voisine des limons avec un caractère plus argileux.

6° Les dépôts du plateau de Villejuif présentent une analogie complète avec les limons quaternaires du Nord en ce qui concerne leur analyse mécanique. On peut donc leur attribuer les mêmes conditions de sédimentation abstraction faite pour le moment de leur constitution chimique et des formations ayant contribué à leur genèse.

RELATION ENTRE L'EAU DE CAPILLARITÉ ET LE COEFFICIENT DE SURFACE DES DIVERS FRACTIONNEMENTS

On considère généralement que la capacité minimum d'une terre pour l'eau correspond à l'eau dite de capillarité formant autour des particules une pellicule d'égale épaisseur. Il doit en résulter logiquement que cette capacité doit être proportionnelle pour chaque lot au coefficient de surface que nous avons déterminé plus haut. Pour éliminer l'eau lacunaire, nous avons soumis les échantillons préalablement saturés, à la centrifugation entre 2 tampons absorbants de coton hydrophile.

L'accélération calculée $\frac{V^2}{R} = \frac{(2\pi Rn^2)}{R} = 4\pi Rn^2$ avec un rayon moyen de giration de 15 centimètres pour 20 tours par seconde correspondait à environ 240 fois l'accélération de la pesanteur.

L'humidité a ensuite été dosée sur la partie moyenne (étuve à 100°).

	HUMIDITÉ % EN POIDS	VALEUR DE S	RAPPORT $\frac{H^2O}{S}$
Sable moyennement fin.	15,0	1	15
Sable fin.	16,50	2,8	5,9
Limon.	20,0	10	2
Limon fin.	24,1	17	1,4
Argile.	36,5	93	0,39

On voit donc que l'eau capillaire croît beaucoup moins rapidement que la surface des éléments. Il y a lieu en effet de tenir le plus grand compte de la diminution de porosité croissante avec le degré de finesse des particules et qui sous l'action de la pression abaisse graduellement la valeur du rapport $\frac{H^2O}{S}$. Il ne paraît donc pas possible d'admettre pratiquement pour ces éléments fins que le volume des vides soit constant et indépendant des dimensions, fait théoriquement exact pour des particules

sphériques ayant toutes le même diamètre. D'ailleurs Foster et Emery (1), étudiant l'effet de la pression sur la porosité d'une argile, ont observé sa décroissance régulière pour des pressions croissantes.

TRANSFORMATION DE LA TERRE A BRIQUE EN SOL ARABLE

C'est la terre à brique qui a donné lieu aux sols de culture de la région du Saint-Quentinois, du Santerre et du Cambrésis. Quelles sont les modifications qu'on observe ainsi en surface et qui accompagnent la mise en culture. Nous bornant pour le moment à la seule constitution mécanique il apparaît nettement dans le tableau ci-dessous que la terre à brique a perdu une fraction importante de ses éléments les plus ténus, argile et limon fin, avec accroissement des éléments sableux. Le coefficient de surface est notablement diminué et, partant, la plasticité.

		SABLE	SABLE FIN	LIMON	LIMON FIN	ARGILE	s
Vendeuil.	Terre arable (sol).	10,7	18,7	42,9	21,6	2,1	105
	Terre à brique (s. sol).	2,7	4,0	57,3	28,1	6,8	160
Joncourt.	Terre arable (sol).	9,2	13,4	44,7	26,6	2,5	130
	Terre à brique (s. sol).	1,0	2,5	46,8	40,6	6,4	175

La perméabilité du sous-sol est moins grande que celle du sol et il en résulte un état de choses tout à fait favorable à l'agriculture.

Ces sols décalcifiés sont aisément défloculés superficiellement sous l'action des pluies d'orage et l'on constate que les phénomènes d'entraînement par ruissellement qui ont donné naissance aux limons de lavage se continuent à l'époque actuelle. Ces dénudations peuvent à la longue être corrélatives d'une diminution de la fertilité par privation des colloïdes. On peut leur opposer comme palliatif toutes mesures diminuant le processus de peptisation par lavage comme le chaulage et l'apport d'en-

(1) *Trans. Eng. Cer. Soc.*, 1915-16, t. XV, p. 143.

grais humiques. Les agriculteurs savent que les limons blancs sont beaucoup moins fertiles que les limons rouges. L'entraînement des colloïdes argileux fixant l'oxyde de fer doit être considéré comme la cause de la modification de teinte et de la valeur agricole de ces limons. —

EXAMEN DES SABLES SÉPARÉS PAR LÉVIGATION. — Cet examen pratiqué après décapage par l'acide oxalique conduit à quelques constatations intéressantes au point de vue de l'origine des limons.

1^o Le quartz se présente non pas en grains clastiques, anguleux, mais en fragments à contours plus ou moins arrondis et à angles émoussés qui témoignent d'une usure par brassage au sein de l'eau (fig. 2).



Fig. 2. — Éléments sableux de la terre à briques (Lévigation).

2^o Dans tous les échantillons des limons quaternaires du Nord, nous avons toujours trouvé une quantité notable de grains sphériques ou ovoïdes, de teinte allant du vert olive foncé au vert clair, qu'on peut extraire par l'électro-aimant et qui sont

constitués par de la glauconie facilement caractérisable par voie microchimique (Fe et Mg). On sait combien ce minéral est fréquent dans les étages Cénomanien et Landénien auxquels appartiennent les sables verts. Par contre, la glauconie nous a paru exceptionnelle dans les limons du plateau de Villejuif; mais il faut tenir compte de son altérabilité.

3^o Enfin si Ladrière a signalé la présence de points charbonneux visibles à l'œil nu dans certains limons, l'examen des sables grossiers nous a montré que la présence de particules charbonneuses est un fait absolument général. Les uns ont l'aspect brillant du charbon de terre et brûlent sans résidu appréciable, les autres sont d'apparence plus terne et ligniteuse.

Sans insister sur l'origine de cette carbonisation et sur la possibilité constatée par Schreiner⁽¹⁾ de trouver des matériaux de cette nature même à de grandes profondeurs il est intéressant de rapprocher le développement des lignites pyriteux dans les affleurements du tertiaire dans le Nord, de la fréquence des éléments charbonneux dans les limons.

TEXTURE ÉLÉMENTAIRE ET TEXTURE RÉELLE

L'analyse mécanique telle que nous l'avons pratiquée ne donne pas la texture réelle, puisqu'il y a destruction intentionnelle des agrégats. La comparaison de deux analyses avec et sans défloculation nous renseignera sur les différences profondes entre les résultats obtenus dans l'un et l'autre cas. Dans le tableau ci-après la seconde lévigation a été effectuée en utilisant une eau naturelle renfermant 300 milligrammes de bicarbonate de chaux par litre.

		SABLE MOYEN	SABLE FIN	LIMON	LIMON FIN	ARGILE
Sequehart (terre à brique) . . .	1	3.8	8.7	44.8	33.1	7.4
	2	8.7	28.3	49.7	12.0	0.0
Villejuif (terre à brique) . . .	1	2.1	11.6	36.6	32.7	18.0
	2	21.7	21.7	29.4	26.0	0.0

On constate que les colloïdes argileux et ferrugineux donnent naissance à de gros agrégats formés aux dépens des particules limoneuses agglomérées par l'argile. En même temps que diminue le coefficient de surface, la perméabilité et la porosité peuvent varier considérablement de l'état floculé naturellement réalisé en présence de carbonate de chaux, à l'état défloculé consécutif à la décalcification. L'analyse mécanique ne peut donc donner une idée exacte de la texture réelle qu'en utilisant pour la lévigation une eau analogue à celle qui circule dans le sol.

(1) O. SCHREINER et BROWN, Occurrence and nature of carbonized material in soils, *U. S. Depart of Agric Bulletin*, n° 90, 1912.

FORMATIONS GÉOLOGIQUES AYANT PU CONTRIBUER A LA GENÈSE DES LIMONS

De Lapparent⁽¹⁾ a considéré les limons quaternaires comme le résidu des anciens dépôts de sables et argiles tertiaires dont il subsiste encore d'ailleurs des lambeaux. Il était donc intéressant de soumettre à l'analyse mécanique quelques types de ces dépôts pour en connaître exactement la texture. Nous avons déjà fait connaître (voir tableau p. 13) les résultats obtenus pour les argiles sparnaciennes et pour celles qui proviennent directement de la décalcification de la craie in situ. Nous indiquerons ci-après les chiffres obtenus pour quelques sables présentant un développement considérable et réputés très fins. Pour cette catégorie de matériaux la méthode par tamisage est d'un emploi commode.

	ÉLÉMENTS DE		
	en mm.	en mm	en mm
	0,08 à 0,125	0,125 à 0,150	0,150 à 0,20
Sables blancs thanétiens (Orig. Laon)	75,7%	7,0%	18,0%
Sables jaunes yprésiens (Orig. Laon)	67,0%	25,0%	8,0%
Sables verts thanétiens (orig. La Fère)	57,0%	35,0%	8,0%

Bien que ces sables soient réellement d'une grande finesse, si on excepte les cas où leur faciès est plus ou moins argileux, on constate que leurs éléments les plus ténus sont supérieurs à 0^{mm},08 et qu'ils ne peuvent donc entrer que pour une faible part, quelques centièmes tout au plus, dans la constitution des limons-type. Ces derniers ont un coefficient de surface environ dix fois plus élevé que les plus fins de ces dépôts sableux. En réalité ces sables n'ont été entraînés qu'à une faible distance de

(1) *Géologie.*

leur origine et nous les retrouvons par exemple dans les limons sableux du Laonnois près des falaises tertiaires.

Au point de vue mécanique, il est beaucoup plus conforme aux faits constatés, de rattacher ces limons aux argiles de décalcification de la craie et aussi aux dépôts argileux sparnaciens dont la constitution s'en rapproche très sensiblement, en admettant qu'une partie de l'argile proprement dite ait pu disparaître entraînée par les eaux pluviales. Ces vues s'accordent parfaitement avec les observations que nous avons relatées plus haut concernant la présence dans les sables obtenus par lévigation de grains de glauconie et de particules charbonneuses. Nous verrons que l'analyse chimique vient également corroborer cette manière de voir.

CONDITIONS DE TRANSPORT DES LIMONS

Sokolof a trouvé que sur sol plat les grains de 0^{mm},25 sont mis en mouvement par un vent de 1^m,50 à la seconde.

Dans nos essais personnels effectués avec un ventilateur électrique muni d'un manomètre à eau, nous avons trouvé que les limons voient la totalité de leurs éléments entraînés par un courant d'air s'écoulant sous une pression de 60 millimètres d'eau, avec une vitesse de 2^m,50 par seconde. Dans l'échelle des vents, cette vitesse correspond à une brise légère. Le transport par cette voie ne se heurte donc à aucune impossibilité physique à la condition de supposer un état de siccité absolue, car la pression nécessaire augmente très rapidement avec le taux d'humidité.

Dans l'autre hypothèse de transport hydrique on peut déduire des résultats de la lévigation que les particules les plus grosses évaluées à 0^{mm},50 sont entraînées par un courant d'eau ascendant ayant une vitesse de 60 millimètres par seconde. De tels dépôts ne sont donc compatibles qu'avec des eaux calmes.

Ces restrictions admises, c'est par d'autres considérations qu'on peut être amené à se prononcer en faveur de l'une ou l'autre origine. En particulier, laissant de côté les faits d'ordre lithologique, il nous paraît essentiel de retenir les deux observations suivantes : 1° le quartz dans ces dépôts ne se présente pas

à l'état clastique, mais en fragments dont les angles presque toujours arrondis attestent l'usure par les eaux (fig. 2, p. 18); 2° aucun des sédiments tertiaires disparus ne présente une texture exactement superposable à celle des limons. Ceux-ci représentent un mélange d'éléments empruntés à diverses formations et la genèse de dépôts aussi homogènes ne se conçoit guère sans un brassage de la masse sous l'action de l'eau. La sédimentation s'est ensuite opérée en milieu calme après élimination des éléments sableux les plus grossiers et pour une part des éléments argileux.

CHAPITRE III

RECHERCHES CHIMIQUES

Dans les recherches chimiques que nous avons effectuées, nous avons eu pour but, moins la détermination globale des divers éléments habituels — ce qui en général est peu expressif — que les déterminations susceptibles de nous éclairer sur la constitution comparée des diverses formations, sur leur origine et leur évolution. C'est pourquoi au lieu de présenter des analyses centésimales bouclées à 100, nous donnerons l'analyse séparée des divers fractionnements de la lévigation ; puis nous insisterons sur certains éléments accessoires : oxyde de fer libre, titane, manganèse, chaux, cuivre, silice soluble (?), soufre, phosphore et carbone.

MÉTHODES ANALYTIQUES

Nous nous bornerons à indiquer très sommairement la technique suivie lorsqu'elle est classique pour n'insister que sur les innovations que nous avons cru utile d'apporter sur certains points.

SiO² TOTALE. — Fusion de 1 gramme de terre bien homogénéisée avec 5 grammes mélange équimoléc de CO³Na² et CO³K² secs. Après reprise chlorhydrique on évapore, on ajoute 1 gramme (NH⁴)Cl et on laisse 6 heures à 110°. La silice obtenue est pesée après calcination en platine.

SiO² INERTE. — La méthode de Kallauner-Matejka (chauffage à 750° et digestion dans HCl 10 pour 100) nous a donné de mauvais résultats avec dissolution très incomplète de la matière

argileuse. Les recherches de Van Bemmelen reprises par Linck ne paraissent pas conférer à l'attaque chlorhydrique un avantage réel ⁽¹⁾. C'est donc la méthode classique que nous avons utilisée. Toutefois celle-ci se présentant avec peu d'uniformité suivant les auteurs, nous avons fixé comme suit, après essais préliminaires, un mode de traitement personnel.

L'argile, la glauconie et les micas finement divisés sont *facilement* solubles dans SO_2H^2 étendu de son volume d'eau et chauffé vers son point d'ébullition (200°). La nécessité de cette division préalable résulte du fait que les particules s'attaquent par l'extérieur avec production d'un revêtement de silice qui s'oppose ensuite à l'action du réactif.

On délaye 2 grammes de terre avec 100 centimètres cubes d'eau distillée, puis on ajoute 50 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° Bé. On fait bouillir très doucement 1 heure, temps au bout duquel on doit voir apparaître les fumées blanches. On reprend par l'eau bouillante avec décantations successives. Puis attaque chlorhydrique d'une demi-heure au bain de sable. On lave et on fait passer dans une capsule renfermant 20 grammes de CO_3Na^2 et $2^{\text{gr}},50$ de $\text{Na}(\text{OH})$ dans 250 centimètres cubes d'eau. Ébullition lente pendant une heure en maintenant le volume constant. Lavage du résidu à l'eau chlorhydrique et pesée après incinération. Dans l'ensemble, notre attaque sulfurique est donc plus brève qu'il n'est indiqué généralement.

La méthode d'analyse rationnelle a été fortement attaquée, notamment par G.-S. Tilley et J.-D. Sullivan ⁽²⁾ qui ont insisté sur l'attaque partielle de divers feldspaths tandis que l'argile à diaspore ne serait pas sensiblement décomposée, les micas étant d'autre part plus facilement attaqués que la kaolinite qui resterait incomplètement décomposée.

Nous ferons remarquer que la présence de débris feldspathiques dans la terre à briques est une hypothèse que rien ne vient confirmer; d'autre part la matière argileuse, ici différente de la kaolinite cristallisée, est très facilement soluble dans l'acide sulfurique. Aussi avons-nous pu réduire considérablement

⁽¹⁾ *Sprechaal-Shwalbe*, 1923, t. 56, n° 28 et n° 29.

⁽²⁾ *Journal Amer. Cer. Soc.*, 1924, t. VII, n° 5, p. 379-381.

la durée d'attaque quelquefois portée à 12 heures, diminuant ainsi l'attaque du quartz qui augmente avec la durée d'ébullition. Voici d'ailleurs la composition des résidus obtenus par notre méthode :

	SiO ²	Al ² O ³	K ² O	Rapport $\frac{(Al^2O^3)}{(K^2O)}$
Mélange limon 3 ^e allonge.. . . .	94,6	4,20	1,21	3,2
Mélange limon fin.	95,1	3,80	1,15	3,1

Le rapport $\frac{Al^2O^3}{K^2O}$ ne saurait correspondre à des débris feldspathiques inaltérés, car il est égal à 1 pour l'orthose. Au contraire, il est voisin du chiffre 3 correspondant au mica blanc inaltéré. Non seulement il est possible d'admettre un état de division insuffisant, mais encore il n'est pas prouvé que le mica donne toujours, quelle que soit son origine, les phénomènes de dissolution totale par SO⁴H² tels qu'ils ont été indiqués par Vogt. La plupart des minéralogistes professent d'ailleurs une opinion différente.

Quoi qu'il en soit, à cet égard, il y a lieu de considérer que la silice inerte obtenue nécessite une correction par soustraction de la quantité de silice afférente au mica. Celle-ci a été calculée en multipliant l'alumine dosée par le facteur 1,18. Quant à l'alumine et à la potasse présumées provenir d'une attaque incomplète du mica, nous les comptons dans l'alumine et la potasse totales. En définitive, nous désignerons sous le nom de « silice quartzeuse » la partie ainsi isolée, avec la correction indiquée.

FER ET ALUMINE. — Le titane a été dosé séparément et a pu être ainsi retranché du chiffre d'alumine. Nous indiquons plus loin à propos de chacun d'eux les méthodes de recherche des éléments accessoires.

POTASSE. — Attaque fluorhydrique. Il convient naturellement d'opérer sur des échantillons floculés par HCl et non par le chlorure de potassium.

PERTE AU ROUGE. — Cette détermination en l'absence de matières humiques et de carbonates donne l'eau d'hydratation de

l'argile et varie d'une manière sensiblement proportionnelle au taux de celle-ci.

Nous donnons dans le tableau suivant les résultats obtenus à la fois pour les diverses assises de limons et aussi pour les divers fractionnements de l'analyse mécanique. (A = terre à brique ; B = ergeron décalcifié naturellement ; C = limon rouge inférieur.)

		SiO ²		Al ² O ³	Fe ² O ³		MgO	K ² O	H ² O
		QUARTZ.	COMBINÉE		TOTAL	COMBINÉ			
Argile.									
Montbrechain.	{ A.	10,0	38,5	24,0	10,0	5,40	1,90	3,61	10,50
	{ B.	13,2	37,0	22,8	9,50	5,60	1,81	3,31	10,20
	{ C.	11,9	38,1	23,4	10,30	5,80	1,75	3,26	10,40
Sequehart.	{ A.	13,0	38,0	25,1	10,70	6,20	2,0	3,12	11,0
	{ B.	13,8	37,2	25,45	10,75	6,15	1,85	3,28	10,60
	{ C.	13,3	38,9	25,48	10,48	6,05	1,88	3,00	11,50
Limon fin.									
Montbrechain.	{ A.	58,0	17,0	11,48	4,58	3,13	1,00	2,45	4,00
	{ B.	57,1	17,8	12,22	5,18	3,40	1,06	2,30	4,44
	{ C.	58,6	17,1	12,21	4,19	2,98	1,03	2,15	3,75
Sequehart.	{ A.	54,9	18,0	10,27	4,00	3,00	0,95	1,96	3,20
	{ B.	53,7	18,3	12,50	4,28	3,15	0,98	1,80	3,70
	{ C.	52,5	19,5	13,25	4,05	3,01	0,87	1,98	3,80
Limon moyen.									
Montbrechain.	{ A.	71,5	12,0	6,80	3,30	2,41	0,76	1,76	3,40
	{ B.	70,7	12,4	6,91	3,46	2,45	0,71	1,62	3,30
	{ C.	71,1	12,1	6,98	3,31	2,40	0,73	1,82	3,45
Sable fin.									
Montbrechain.	{ A.	75,6	9,80	5,80	3,60	2,80	0,61	1,24	2,40
	{ B.	76,3	9,30	5,60	3,38	2,91	0,57	1,32	2,50
	{ C.	77,0	9,00	5,15	2,90	2,10	0,68	1,16	2,33
Sable moyen.									
Montbrechain.	{ A.	78,0	7,6	4,0	4,80	3,25	0,58	1,00	2,1
	{ B.	78,8	7,1	3,90	4,31	3,02	0,63	0,86	2,0
	{ C.	78,7	7,2	4,05	4,57	3,12	0,59	0,93	2,0

Ces résultats montrent clairement que quand on a soin de

comparer des échantillons décalcifiés, les diverses assises différenciées par les géologues sont absolument comparables au point de vue chimique, comme elles l'étaient au point de vue mécanique. Les différences observées entre les couches superposées sont de l'ordre de grandeur que celles qu'on peut observer pour une même assise d'un point à un autre. Nous n'insisterons donc pas davantage sur la composition comparée de la terre à brique, de l'ergeron et du limon rouge inférieur, considérant comme démontré que la terre à brique n'est autre que l'ergeron décalcifié. Les différences observées relèvent des conditions de dépôt qui ont pu varier légèrement, mais les phénomènes sont identiques dans leur essence et ils se sont reproduits à deux époques différentes dans les mêmes conditions.

Pour examiner de plus près la constitution de ces limons, nous envisagerons les résultats consignés dans le tableau ci-après où nous avons fait figurer les moyennes fournies par les quatre terres à briques type très voisines, dont il a déjà été question (Montbrehain, Sequehart, Bellicourt, Bohain).

	SiO ²		Al ² O ³	Fe ² O ³		MgO	K ² O	H ² O	pH
	QUARTZEUSE	COMBINÉE		LIBRE	COMBINÉ				
Argile.. . .	10,4	38,6	24,2	4,50	6,40	1,90	3,50	10,5	3,4
Limon fin. . .	58,6	18,0	10,7	1,45	3,15	1,02	2,45	4,1	4,1
Limon.. . .	70,8	12,2	7,04	0,89	2,47	0,75	2,10	3,5	4,68
Sable moyen..	76,5	9,0	6,0	0,62	2,38	0,65	1,30	2,5	5,56
Sable fin. . .	80,5	7,5	4,5	0,65	2,95	0,60	0,80	2,0	5,75
Terre totale. .	61,1	15,85	9,47	1,38	2,93	0,95	2,13	3,6	4,60

DISCUSSION. — Dans le calcul des rapports moléculaires ci-après nous n'avons fait intervenir que le fer et la silice combinés, abstraction faite de l'oxyde de fer libre déterminé comme il sera indiqué plus loin, et de la silice inerte dont la proportion augmente rapidement avec les dimensions des fractionnements.

1° Le rapport $\frac{\text{SiO}^2}{\text{H}^2\text{O}}$ est très voisin de l'unité, chiffre qui correspond à la kaolinite, mais comme il y a lieu de tenir compte, notamment de l'eau de constitution de la limonite, le rapport

devrait être plutôt sensiblement supérieur à l'unité, d'où présence de silicates moins hydratés.

2° Le rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ indique d'ailleurs immédiatement l'existence de silicates différents, qui ne sauraient être représentés uniquement par la muscovite $(\text{KH})^2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ dans laquelle le rapport est égal à 2 comme pour la kaolinite. Donc silicates plus riches en silices et moins alumineux.

RAPPORTS MOLÉCULAIRES	ARGILE	LIMON FIN	LIMON	SABLE FIN	SABLE MOYEN
(SiO_2)	1.1	1.3	1.0	1.1	1.1
(H_2O)					
(H^2O)	2.4	2.2	2.5	2.3	2.4
(Al^2O_3)					
(SiO_2)	2.7	2.8	2.9	2.5	2.8
(Al^2O_3)					
(SiO_2)	2.1	2.2	2.2	2.0	2.0
$(\text{Al}^2\text{O}_3) + (\text{Fe}^2\text{O}_3)$					
(SiO_2)	1.64	1.62	1.55	1.40	1.40
$(\text{Al}^2\text{O}_3) + (\text{Fe}^2\text{O}_3) + (\text{MgO}) + (\text{K}_2\text{O})$					

3° Le rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ indiquerait la présence d'éléments autres que la kaolinite et le mica, mais il paraît prudent de ne pas attacher une réelle importance à l'eau de constitution qui, nous le verrons plus loin, est assez mal définie dans ces produits amorphes.

4° Le rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}^2\text{O}_3}$ étant très voisin de 2, on peut admettre comme très approché de la vérité un mélange d'alumo et de ferrisilicates isomorphes analogue à celui que M. Lechatelier a signalé pour les argiles vertes du gypse.

5° Il est impossible de rattacher la potasse, au moins pour une fraction importante, au mica blanc, comme l'ont déjà constaté, pour d'autres argiles, MM. Léon Bertrand et Lanquine. En effet l'eau de constitution s'en trouverait abaissée dans des conditions incompatibles avec les résultats analytiques. Si on rapproche de cette observation la présence en quantité notable de magnésie,

si en outre on se rappelle que nous avons pu constater et identifier la glauconie dans les fractionnements sableux, on est autorisé à la considérer comme pouvant être l'origine des ferrisilicates, de l'oxyde de fer libre et aussi d'une partie de la potasse. Il est d'ailleurs connu que la glauconie en s'altérant se transforme en silicate ferrique et en limonite d'épigénisation. Les analyses de glauconie anciennes publiées par M. Cayeux (1) donnent une teneur en potasse de 6 à 8 pour 100 et 5 à 9 pour 100 d'eau de constitution.

6° Enfin si l'on suit la valeur des rapports envisagés dans les divers fractionnements de l'analyse mécanique on constate qu'ils sont très voisins. Il faut en conclure que, les éléments quartzeux exceptés, le restant de la masse ne diffère guère que par le degré de division physique sans que les phénomènes d'altération et de décomposition soient sensiblement différents, comme il arrive lorsqu'on compare une roche et les produits de sa désagrégation naturelle. Cette remarque, jointe à quelques autres, doit faire ranger les limons parmi les formations ayant subi au maximum les phénomènes de dégradation dus à l'action des agents naturels, de l'eau en particulier.

ÉTUDE SPÉCIALE DE LA MATIÈRE ARGILEUSE

L'analyse mécanique nous a montré que les éléments quartzeux augmentaient rapidement avec la dimension des fractionnements. Aussi les essais ci-contre ont-ils été effectués uniquement sur la fraction argile définie comme il a été indiqué plus haut, de manière à préciser sa constitution.

L'argile plastique sparnacienne apparaît comme une argile essentiellement kaolinique légèrement micacée et ferrugineuse, assez distincte des trois autres. Pour celles-ci, aux alumo-silicates kaoliniques du type $H^3Al^2Si^2O^8aq$, se trouve mélangée une proportion beaucoup plus notable de ferrisilicates hydratés de magnésie et de potasse. Il ne nous paraît pas que cette magnésie et cette potasse puissent être rattachées à la biotite, d'une part

(1) *Introduction à l'étude pétrographique des roches sédimentaires*, 1916, p. 243.

en raison de l'eau de constitution, et aussi parce que sous l'action de la potasse à 10 pour 100 à l'ébullition on ne constate pas de mise en liberté de magnésie alors que le mica noir est décomposé dans ces conditions. Il est plus conforme aux faits constatés d'admettre la présence de chlorites du type de la glauconie sur laquelle nous avons déjà attiré l'attention. En raison de l'altération de la glauconie et des variations enregistrées dans sa composition, les différences observées sont explicables.

	ARGILE		TERRE A BRIQUES	
	A SILEX	PLASTIQUE sparnacienne	AISNE	VILLEJUIF
H ² O de constitution.	11,20	11,30	10,50	11,60
Silice quartzeuse.	9,10	7,00	10,40	8,0
Silice combinée.	40,10	40,70	38,60	40,0
Alumine (Al ² O ³).	26,25	32,70	23,40	27,05
Fe ² O ³ { combiné.	3,69	4,90	6,40	3,76
{ hydraté.	4,29	0,30	4,50	5,44
TiO ²	0,85	1,30	0,80	0,65
MgO.	0,90	0,45	1,90	traces
K ² O.	3,15	0,98	3,50	2,80
Na ² O.	0,24	0,11	0,12	0,62
Total.	99,77	99,79	100,12	99,92
Rapport $\frac{\text{SiO}_2 \text{ combiné}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$	2,6	2,1	2,8	2,5
Rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{Fe}^2\text{O}^3}$	2,3	1,9	2,3	2,3
Rapport $\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$	2,4	1,97	2,6	2,4
Rapport $\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{Fe}^2\text{O}^3}$	2,2	1,80	2,2	2,2

En résumé, l'argile des limons apparaît comme une argile de décalcification c'est-à-dire comme une argile kaolinique très impure et qui tout en possédant un noyau kaolinique ne doit pas être confondue avec la kaolinite des kaolins comme nous le verrons plus loin. Nous voyons donc que l'analyse chimique vient corroborer l'hypothèse déjà formulée, d'après laquelle les limons dériveraient essentiellement des argiles de décalcification de la

craie, en mélange avec une faible proportion d'éléments d'autre origine, empruntés aux formations tertiaires disparues. La fréquence de la glauconie dans un grand nombre de dépôts secondaires ou tertiaires cadre parfaitement avec le rôle que nous avons été amené à lui attribuer.

Dans le cas des limons ayant une autre origine géographique, ceux du plateau de Villejuif par exemple, que nous avons mis en comparaison avec les précédents, les argiles de la craie ont pu être remplacées par d'autres argiles tertiaires présentant des caractères analogues, comme les argiles vertes du gypse ou les argiles à meulière.

Il y a eu dans tous les cas un mélange intime des constituants qui n'a pu être opéré qu'en présence de l'eau. L'hypothèse éolienne s'accorde mal avec le brassage nécessaire à l'obtention de dépôts aussi homogènes.

ACTION DES SOLUTIONS ALCALINES. — Pour préciser davantage la constitution de la matière argileuse nous l'avons attaquée à deux reprises par une solution de soude caustique pure à 10 pour 100 comme l'ont fait Vogt et Lavezard (1). Dans ces conditions, seule la kaolinite est attaquée, le mica blanc et le quartz ne l'étant que fort peu; de sorte que si l'argile ne renferme comme silicate attaquant que la kaolinite, le rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ sera voisin de 2, tandis qu'il s'élèvera s'il existe d'autres silicates décomposés.

Nous avons établi, tout d'abord, comment se comporte la glauconie dans ces conditions, et voici les résultats obtenus avec un échantillon de glauconie des Ardennes (Albien) — 2 grammes glauconie — 100 centimètres cubes soude caustique à 10 pour 100; durée de chaque ébullition 15 minutes.

	1 ^{re} OPÉRATION	2 ^e OPÉRATION
SiO ₂	0,030	0,023
Al ₂ O ₃	néant	traces

(1) Contribution à l'étude des argiles. *Mémoires Soc. Encouragement Industrie nationale*, 1906.

La glauconie est donc inattaquée dans ces conditions, la silice provenant des impuretés qui l'accompagnent. Avec l'argile extraite des limons nous avons obtenu dans les mêmes conditions les résultats suivants :

	1 ^{re} OPÉRATION	2 ^e OPÉRATION
SiO ₂	0,150	0,117
Al ₂ O ₃	0,087	0,060
Fe ₂ O ₃ déplacé	0,060	0,045
Rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	3,0	3,3

Il apparaît donc que la matière argileuse du limon se comporte comme celle des argiles vertes ou des marnes pour lesquelles le rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ est toujours supérieur à 2 et généralement compris entre 3 et 4, résultat en relation avec la présence d'un silicate ferrique. Nous confirmons donc ainsi la conclusion que nous avons déjà tirée d'autres considérations : à côté de silicates kaoliniques, il entre dans la constitution des argiles extraites des limons un silicate ferrique partiellement attaqué par les lessives alcalines, et que nous avons considéré comme pouvant dériver pratiquement de la glauconie.

G. Vogt (1) avait été amené à penser que cette anomalie, qu'il avait relevée pour tout un groupe d'argiles, était imputable à la biotite surtout en raison de la présence de la magnésie. Diverses raisons sont peu favorables à cette manière de voir: 1^{re} L'on ne constate pas de débris de biotite dans les sables découpés constituant la fraction la plus grossière. 2^e La biotite viendrait diminuer l'eau de constitution. 3^e L'anomalie peut se présenter nettement pour des argiles ne renfermant que très peu de magnésie mais qui sont toujours ferrugineuses. Or la biotite en s'altérant perd ses alcalis et donne un silicate de fer et de magnésie. 4^e La biotite est attaquée par la lessive de soude à

(1) De la composition des argiles. *Mémoires Soc. Encouragement Industrie nationale*, 1906, p. 213.

10 pour 100 avec présence de magnésic dans le résidu. Or en procédant à cette attaque sur des échantillons nettement magnésiens, nous n'avons pas observé la libération de magnésie.

Par contre les analyses de glauconies anciennes données par Cayeux (1) fournissent des résultats variables, mais qui, tant au point de vue du fer que de la potasse et de la magnésie, peuvent cadrer avec la constitution de nos argiles.

SILICE ET SILICATES PSEUDO-SOLUBLES DANS L'EAU

L'analyse des eaux de drainage y décèle la présence constante d'une certaine quantité de silice, variable suivant les sols, et généralement comprise entre 15 et 30 milligrammes par litre. Les chiffres donnés par Voelcker et Frankland (2) pour Broadbalk Field à Rothamsted nous montrent des variations assez faibles pour les parcelles avec ou sans engrais minéraux (10 à 28 milligrammes par litre), le maximum s'observant avec application de fumier (35^{mgr}, 7, SiO² par litre). Rousseaux et Brioux (3) ont montré que pour les terres de l'étage des Sables verts, cette proportion de silice pseudo-soluble pouvait s'élever considérablement (jusqu'à 262 milligrammes par litre) du fait de l'application d'engrais chimiques.

Nous avons institué quelques essais sur cette soi-disant dissolution de la silice dans les conditions naturelles, pour les limons. A cet effet, 20 grammes de terre fine séchée à l'air étaient soumis à l'agitation mécanique pendant une heure en présence de 100 centimètres cubes d'eau distillée saturée ou non de CO². Le dosage était effectué après dépôt de 24 heures sur le filtrat, en utilisant la réaction colorimétrique silico-molybdique indiquée par Dienert et Wandenbuleke (4). La recherche de la silice colloïdale était effectuée parallèlement par ébullition en présence de bicarbonate de soude. Il a été tenu compte des

(1) *Introduction à l'étude pétrographique des roches sédimentaires*, 1916, p. 423.

(2) *Journal R. Ag. Soc. Engl.*, 1874, 10, p. 132.

(3) Contribution à l'étude des dissolutions. *Ann. Soc. Agron.*, 1908, t. II, p. 388.

(4) Dosage de la silice dans les eaux. *Annales Chimie Analyt.*, 1924, p. 105.

traces, toujours très légères, de SiO^2 apportées par les récipients, et aussi des traces de P^2O^5 . Nous avons obtenu dans ces conditions les résultats suivants :

		SiO^2	$\text{SiO}^2\%$
		EN MGRS P. LITRE	DE TERRE
Terre à brique.	Eau distillée pure. . . .	7	0,035
	Sol. KCL à 1 %/o. . . .	6	0,030
	Sol. NO^3Na à 1 %/o. . .	6	0,030
Argile à silex.	Eau distillée sat. CO^2 . .	18	0,090
	Eau distillée.	7	0,035
Terre à brique de Villejuif.	Eau saturée de CO^2 . . .	20	0,100
	Eau distillée.	5	0,025
Argile plastique.	Eau saturée de CO^2 . . .	19	0,095
	Eau distillée.	10	0,050
	Eau saturée de CO^2 . . .	20	0,110

Dans aucun cas nous n'avons trouvé de différence avant et après traitement par CO^3Na^2 .

Il résulte de ces résultats qu'on trouve toujours des traces appréciables de silice soluble même dans l'eau distillée pure. Cette solubilité est toujours sensiblement accrue en présence d'acide carbonique, mais les sels minéraux nentres paraissent sans action. Ces faits s'expliquent bien avec l'hypothèse émise par M. Le Chatelier : la silice quartzreuse extrêmement divisée étant susceptible de passer facilement à travers les filtres et présentant la propriété de réagir beaucoup plus facilement sur les réactifs chimiques par suite de sa très grande finesse.

RECHERCHE D'ALUMINE LIBRE

Bien que l'attaque de la matière argileuse par les lessives alcalines à 10 pour 100 nous ait déjà montré que la matière dissoute présente un rapport $\frac{\text{SiO}^2}{\text{Al}^2\text{O}^3} > 2$, nous avons tenu à vérifier l'absence d'alumine libre en employant la méthode que Th. Schloesing ⁽¹⁾ a utilisée en 1901 et qui consiste à employer une

⁽¹⁾ *Comptes rendus Ac. des Sc.*, t. 132, 1901, p. 1203.

solution sodique beaucoup plus faible (3^{gr},5 Na²O par litre). 10 grammes de terre et 300 centimètres cubes de solution ont été soumis à une demi-heure d'ébullition. SiO² a été dosé pondéralement et Al²O³ à l'état de phosphate d'aluminium par la méthode de Carnot. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

	SiO ²	Al ² O ³	Rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
Terre à brique.	0,048	0,042	2,0
Ergeron.	0,056	0,044	2,1

Ces chiffres confirment ceux obtenus par Th. Schloesing pour d'autres sols de France, notamment en ce qui concerne l'absence d'alumine libre et de phénomène de latérisation. Il n'y a donc pas lieu de faire intervenir dans l'étude des propriétés de ces sols la présence, souvent admise par les auteurs, d'hydrogels d'alumine. L'alumine, dissoute par la soude très étendue, doit être rattachée à la décomposition de silicates d'alumine facilement attaquables du type kaolinique. Quant à la silice quartzeuse, on voit qu'elle n'est pas touchée dans ces conditions.

EAU DE CONSTITUTION DE LA MATIÈRE ARGILEUSE

On a souvent distingué d'une manière un peu arbitraire l'eau d'hydratation, l'eau colloïdale et l'eau de constitution, les deux premières formes étant celles dont l'élimination est la plus aisée. Nous laisserons de côté cette question extrêmement délicate d'ordre surtout théorique. D'autre part, il est établi par les recherches de Sokolof et de Le Chatelier que la kaolinite perd toute son eau de constitution au voisinage de 500°. Récemment G. Tamman et W. Pape (1) ont confirmé que cette perte commence seulement à 550°.

Nous avons recherché comment se comporte la matière argileuse des limons préalablement séchée à 105° jusqu'à poids constant lorsqu'on la soumet à des températures croissantes dans

(1) Zeit. Anorg. Ch. 1923, CXXVII, p. 43.

un moufle muni d'un pyromètre thermoélectrique. D'autre part, nous avons examiné en même temps comment se comportent dans les mêmes conditions les deux principales impuretés dont nous avons caractérisé la présence, savoir la limonite et le silicate ferrique. La limonite correspondant à l'hydrate $2\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ doit perdre théoriquement 14,4 pour 100 d'eau. Celle qui nous a servi provenait d'un sable ferrugineux déjà étudié et renfermant 18,3 de Fe^2O^3 à l'état d'oxyde. La perte par incinération était de 18,50 pour 100 de limonite en raison de la présence de matières organiques ($\text{C} = 2,40$ pour 100) dont la volatilisation ne s'effectuait d'ailleurs que progressivement à partir de 200° .

Quand au silicate ferrique préparé par précipitation et séchage à 100° , il nous a donné une perte totale de 11,65 pour 100 correspondant très sensiblement à celle de la nontronite des argiles.

Nous avons constaté que pour ces composés ferrugineux l'eau combinée part à basse température et d'autre part que, même pour la matière argileuse, un chauffage d'une durée d'une heure élimine toujours la totalité de l'eau déplaçable à la température constante considérée. Il n'en est pas de même pour la kaolinite, qui nécessite plusieurs heures pour arriver à un poids constant. D'autre part dans toutes les argiles qu'ils ont étudiées Boudouard et Lefranc (1) ont observé le départ de l'eau combinée entre 450° et 500° .

PERTE PAR CALCINATION POUR 100 DE MATIÈRE
SÉCHÉE A 100° (CHAUFFAGE UNE HEURE)

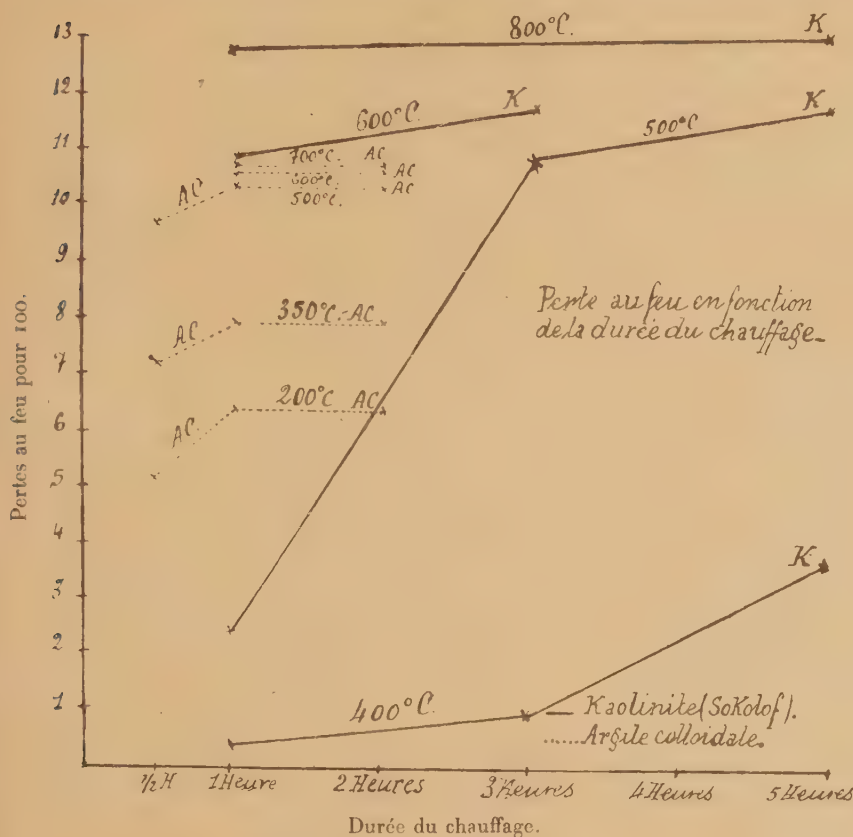
TEMPÉRATURES	KAOLINITE	ARGILE DE LA TERRE A BRIQUE	SILICATE FERRIQUE SYNTH.	LIMONITE
200°	»	6,40	9,0	14,73
350°	0,30	7,80	11,0	17,25
500°	2,33	10,48	11,65	18,93
600°	10,94	10,69	11,65	18,93
700°	11,00	10,79	11,65	18,93

Nous avons fait figurer dans le diagramme des pages 37 et 38

(1) Bull. Soc. Chim. Fr., 1923, t. XXXIII-XXXIV, n° 11, p. 1627-1640.

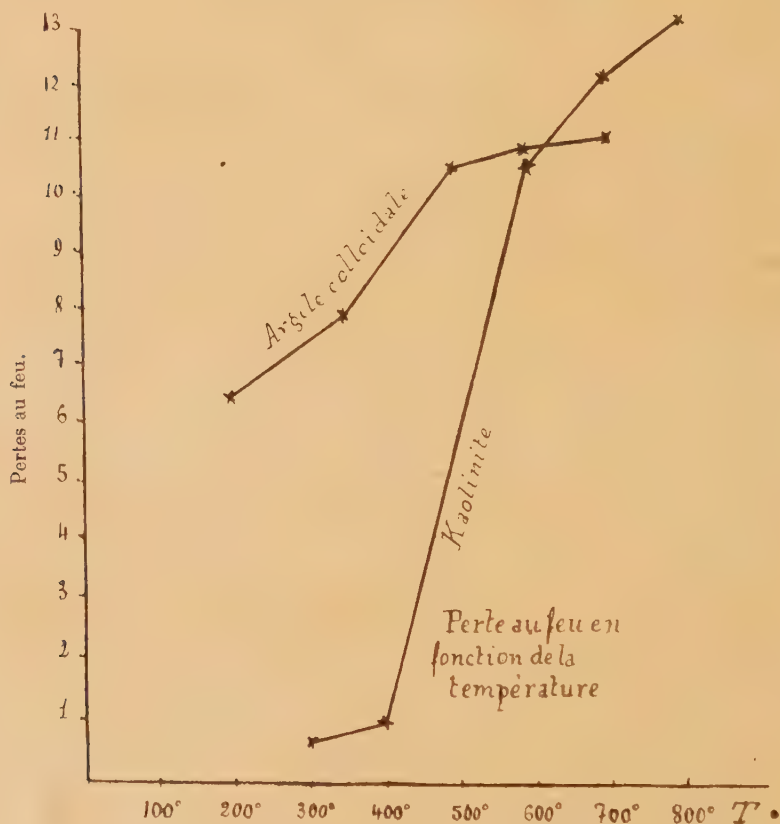
la marche de la perte au feu en fonction de la durée du chauffage pour la kaolinite et l'argile de la terre à brique.

Les faits suivants ressortent des documents ci-dessus : 1° Les composés ferriques de l'argile (limonite et silicate ferrique)



perdent rapidement leur eau de constitution dès la température de 200°. A cette température la kaolinite demeure au contraire sensiblement inaltérée. 2° La perte enregistrée par chauffage de la matière argileuse des limons atteint déjà 63 pour 100 à 200°. Cette perte comprend, à côté de l'eau d'hydratation des composés ferriques (3 pour 100 environ), une certaine proportion d'eau colloïdale énergiquement retenue à 100°. Au-dessus de cette température, l'eau disparaît beaucoup plus rapidement que pour

la kaolinite, si bien que pratiquement au bout d'une heure à 500° la presque totalité de cette eau a disparu. Ce fait est à rapprocher de celui signalé par A. Bigot⁽¹⁾ concernant la destruction de la plasticité dès 400°, c'est-à-dire très au-dessous de la température de déshydratation complète.



Enfin nous avons recherché ce qui se passe pour ce type d'argile sous l'influence du vide sulfurique. La même matière argileuse a été abandonnée pendant trois mois dans le vide sulfurique à la température du laboratoire. Séchée à 105° jusqu'à poids constant cette argile a encore perdu 4,43 pour 100 de son

(1) *Comptes rendus Ac. des Sc.*, t. 174, 1922, p. 1232 et t. 176, 1923, p. 91.

poids, avec les mêmes résultats que plus haut au delà de cette température. Or Lowenstein⁽¹⁾ a trouvé que dans ces conditions de dessiccation l'argile perdait toute son eau colloïdale et un quart de son eau de constitution. Mellor, Sinclair et Davereaux⁽²⁾ ont signalé de leur côté que cette perte d'eau était surtout rapide pour l'halloysite. L'argile de la terre à brique se singularise donc en retenant l'eau colloïdale beaucoup plus énergiquement que les autres argiles. D'autre part, l'évolution de l'eau montre que les alumosilicates des limons à structure kaolinique ne sauraient être confondus avec la kaolinite des kaolins. Nous verrons plus loin comment des phénomènes d'absorption et de double échange d'ions conduisent à la même conclusion.

On pourrait songer à les identifier avec l'halloysite⁽³⁾ qui perd son eau plus facilement que la kaolinite, mais outre que son eau de constitution paraît généralement plus élevée (20 pour 100), elle n'est pas plastique. On ne peut guère non plus admettre la présence d'allophane, qui perd toute son eau avant 200°⁽⁴⁾, en raison de sa formule Al^2O^3 , SiO^2 , $6\text{H}^2\text{O}$.

Bref, il ne paraît pas possible de faire rentrer la matière argileuse de la terre à brique dans le cadre d'une des variétés d'argile actuellement définies par les minéralogistes. Les faits observés n'ont d'ailleurs rien de surprenant si l'on considère que pour ces argiles amorphes l'état physique revêt une importance beaucoup plus grande que la constitution chimique et qu'il peut en particulier conditionner l'évolution et la proportion d'eau dans ces matières.

DOSAGE DU TITANE

L'acide titanique entre dans la composition de la plupart des argiles. Les bauxites en renferment de 2 à 3 pour 100. Blanck et Geilmann⁽⁵⁾ donnent une teneur moyenne en TiO^2 de 0,284 pour

(1) D'après SEARLE, *Physics of clays*, 1924, E. Bonn, édit., London.

(2) *Id.*

(3) 2SiO^2 , $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ d'après BOUODOUARD et LEFRANC, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1922, t. XXXI-XXXII, n° 10.

(4) LE CHATELIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1887, t. 48, p. 116.

(5) J. LANDWIRTSCH, 1922, t. 70, p. 253.

100 pour les kaolins et de 0,885 pour 100 pour les argiles. Cette différence leur fournit d'ailleurs un argument en faveur de la théorie qui considère le kaolin comme un produit de transformation en profondeur et les argiles comme des produits de remaniement superficiel.

Le titane a été assez rarement déterminé dans le sol où il est dosé comme alumine. Pourtant Gulmann⁽¹⁾ en a trouvé dans toutes les plantes; en général moins de 0,05 pour 100 des cendres mais jusqu'à 0,269 pour 100 dans les fanes de pomme de terre; mais l'action favorable sur la production végétale paraît douteuse (Blanck et Alten)⁽²⁾. Cet auteur donne les chiffres suivants :

Alluvions.	0,325 à 0,355
Terres argilo-sableuses.	0,619 à 0,667
Terres argileuses.	0,95 à 1,00
Calcaires et sables.	Traces

Pellet et Fribourg⁽³⁾ on ont trouvé en moyenne 2 pour 100 dans les terres d'Egypte où se cultive la canne à sucre, mais beaucoup moins dans une terre à betteraves du Pas-de-Calais (Audruicq) qui leur en a donné 0,47 pour 100.

Le titane, dans les sédiments dont nous nous occupons, a vraisemblablement pour origine le rutile dont la présence a été signalée par Cayeux⁽⁴⁾ dans le Crétacé de la région du Nord. Il nous a paru utile de doser comparativement cet élément dans les diverses assises de limons dont nous nous occupons et dans quelques autres échantillons type.

MÉTHODE ANALYTIQUE ADOPTÉE. — Nous avons préalablement mis en comparaison les trois modes d'attaque suivants :

a) à 2^{gr},5 de matière on ajoute successivement 10 centimètres cubes NO³H concentré, 25 centimètres cubes HCl concentré et 50 centimètres cubes SO³H² au quart. On chauffe progressivement au bain de sable jusqu'à fumées blanches qu'on laisse se dégager pendant 15 minutes. On ajoute de l'eau, on fait bouillir

(1) J. LANDWIRTSCH, 1920, t. 68, p. 107.

(2) J. LANDWIRTSCH, 1924, t. 72, n° 2, p. 403.

(3) Annales de la Soc. Agron., 1905.

(4) Comptes rendus Ac. Sc., 1891, t. 112, p. 1279.

10 minutes, on jauge à 250, on filtre et on dose TiO_2 dans le filtrat comme il sera indiqué plus loin.

b) sur un gramme de matière on chasse la silice par attaque fluorhydrique en présence de 1 centimètre cube SO_2H_2 . Après élimination de la silice on ajoute 2 centimètres cubes SO_2H_2 , on chauffe jusqu'à dissolution, on jauge à 100 centimètres cubes et on filtre.

c) attaque fluorhydrique comme en b. Après élimination de la silice on ajoute 1 gramme de sulfate neutre de potasse pour absorber l'acide sulfurique, puis 4 grammes de bisulfate de pureté contrôlée. On procède à une fusion jusqu'à obtention d'une masse bien transparente. On reprend par l'eau distillée chaude; la dissolution est totale.

Pour un même échantillon nous avons obtenu ainsi les résultats suivants :

Technique a	0,67 % TiO_2
Technique b.	0,34
Technique c.	0,85

On constate donc 1° que l'attaque acide directe laisse dans le résidu insoluble environ 25 pour 100 du titane total; 2° que l'attaque fluorhydrique laisse le titane sous une forme très difficilement soluble dans l'acide sulfurique. Il est donc absolument nécessaire de procéder ensuite à une fusion au bisulfate.

Le mode de dosage, que nous avons adopté dérive de la méthode colorimétrique de Weller. Nous avons tout d'abord fait une solution étalon renfermant pour 100 centimètres cubes 0^{gr},100 de TiO_2 pur, ce dernier obtenu à partir du fluotitanate de potasse cristallisé, précipité ensuite par NH_3 puis calciné. 0^{gr},200 de TiO_2 étaient fondus en présence de 4 grammes de bisulfate et la solution aqueuse obtenue rendue sulfurique à 5 pour 100; tous les dosages étant d'ailleurs exécutés en milieu analogue, de même acidité sulfurique.

On prend ensuite deux larges éprouvettes identiques, en verre mince ayant une capacité d'environ 125 centimètres cubes. Dans la première on met 100 centimètres cubes de solution à analyser. Celle-ci examinée en profondeur présente généralement une très légère teinte jaune due aux sels de fer et correspondant à une

correction de $0^{cm^3},1$ à $0^{cm^3},2$ de liqueur type, chiffre qu'on détermine directement tout d'abord. On ajoute alors 2 centimètres cubes d' H^2O^2 à 12 vol., ou mélange par retournement; la teinte jaune, due à la formation d'acide pertitanique, se développe instantanément avec toute la stabilité désirable.

Pour l'apprécier, au lieu d'employer le colorimètre nous versions dans la seconde éprouvette la solution titrée de TiO^2 placée dans une burette jusqu'à égalisation des teintes qu'on arrive parfaitement à saisir à 2 gouttes près c'est-à-dire avec une précision égale à celle des autres méthodes volumétriques soit avec une approximation de 0,01 pour 100 en TiO^2 . On a soin naturellement d'égaliser parfaitement les volumes à la fin de l'opération quand on approche de l'ajustement des teintes.

RÉSULTATS. — Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

Bellicourt . . .	{	Terre à briques.	0,85
		Ergeron.	0,95
		Limon rouge inférieur.	0,85
Sequehart. . .	{	Terre à briques.	0,86
		Ergeron.	0,85
		Limon rouge inférieur.	0,70
Fractionnements.	{	Argile colloïdale.	0,98
		Limon fin.	0,70
		Limon.	0,58
		Sable fin et moyen.	0,22

Nous constatons que les diverses assises sont à peu près également titanifères. D'autre part, c'est la fraction argileuse qui fournit la teneur maximum en titane, cette teneur diminuant progressivement au fur et à mesure que la proportion d'éléments quartzéux augmente dans les divers fractionnements.

En outre nous noterons les quelques autres résultats suivants :

	TiO^2
—	
Argile plastique Sparnacienne (Pancy). . .	1,30 pour 100
Argile à silox (décalcification naturelle de la craie).	0,70 —
Terre à brique du plateau de Villejuif. . .	0,54 —
Loess calcarifère sous-jacent.	0,48 —
Sables blancs Thanétiens.	0,07 —
Sables jaunes Yprésiens.	0,05 —
Glauconie de l'Albien (Ardennes).	0,17 —

L'argile plastique fournit la teneur maximum en titane. L'argile à silex dérivant de la craie donne un chiffre voisin de celui trouvé pour les limons du Saint-Quentinois: Les dépôts du plateau de Villejuif sont nettement moins riches, bien que la terre à briques y présente une teneur sensiblement plus élevée en éléments argileux. La glauconie et les sables quartzeux tertiaires sont très pauvres en titane. Ces résultats jettent donc quelque lumière sur l'origine des éléments qui ont pu contribuer à la genèse des limons.

ÉTUDE DU MANGANÈSE

Le manganèse qui représente environ 0,10 pour 100 de l'écorce terrestre est très répandu dans la nature où il est généralement associé au fer. On le trouve à l'état de combinaisons silicatées ou alumosilicatées et, dans les couches superficielles, surtout sous forme d'oxydes (pyrolusite, psilomélane, wads, limonites manganésifères). Il a été rencontré dans un grand nombre de formations primaires, secondaires ou tertiaires et il a été dosé dans divers types de sols. Nous l'avons étudié, dans les limons qui nous occupent, à l'effet de combler une importante lacune.

Les dosages ont été exécutés conformément à la technique élégante et précise indiquée par M. G. Bertrand⁽¹⁾ et qui repose sur l'oxydation par le persulfate de potassium en milieu fortement nitrique. Nous ferons toutefois quelques remarques qui nous ont permis d'améliorer cette technique dans le cas particulier des terres.

Pour doser le manganèse total dans les terres, M. G. Bertrand⁽²⁾ conseille la fusion aux carbonates alcalins, suivie d'une séparation de la silice comme d'ordinaire et d'un traitement sulfurique du résidu pour transformer les chlorures en sulfates. Cette élimination totale d'HCl est en effet absolument nécessaire à la bonne marche de la réaction finale. Or, elle est longue et difficilement totale en présence de la masse de sels alcalins introduits par la fusion. De plus, on obtient généralement ainsi un trouble

⁽¹⁾ *Annales de chimie analytique*, août 1911, p. 285.

⁽²⁾ *Annales de la Soc. Agron.*, 1924, n° 5, p. 305 et *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1924, t. XXXV-XXXVI, n° 11.

gênant de sulfate de calcium signalé par M. Bertrand lui-même.

Il nous a paru plus commode afin d'éviter ces inconvénients, de séparer ensemble le fer et le manganèse après séparation de la silice. Pour cela, le résidu repris par l'eau légèrement chlorhydrique est amené à 100 centimètres cubes dont on prélève 50 dans un gobelet, correspondant à 0^{gr},500 de terre. On ajoute de l'eau de brome en excès, puis de l'ammoniaque et on chauffe à l'ébullition. Le manganèse précipite à l'état de manganite de manganèse que le fer et l'alumine entraînent complètement. Nous avons vérifié qu'on retrouve ainsi en totalité 1 milligramme de manganèse introduit directement.

On lave alors à l'eau distillée chaude jusqu'à élimination totale des chlorures, on dissout le résidu resté sur le filtre dans de l'acide nitrique au quart et on achève la transformation en acide permanganique dans la liqueur parfaitement limpide et incolore, suivant la technique de M. Bertrand.

Il est commode d'amener le volume final à 50 centimètres cubes et d'avoir une quantité de Mn comprise entre 0^{mmgr},1 et 0,4 pour obtenir le maximum de sensibilité dans les déterminations colorimétriques.

Préparation de la liqueur type. — Au lieu de partir du sulfate à 4 mol. H²O nous avons préféré partir du permanganate cristallisé. On pèse 2^{gr},880 de MnO⁴K correspondant à 1 gramme Mn, qu'on place dans un gobelet avec 25 centimètres cubes d'HCl concentré. On chauffe au bain de sable et on ajoute progressivement une solution de nitrite de soude jusqu'à décoloration. On évapore en présence de 2 centimètres cubes SO⁴H² pur jusqu'à siccité. On dissout dans l'eau distillée et on amène à 1 litre. Un centimètre cube = 1 milligramme Mn.

Manganèse soluble dans HCl concentré. — L'attaque chlorhydrique a été effectuée directement sur une prise de 2 grammes sans calcination préalable : nous avons comme précédemment, au lieu de sulfater le résidu, précipité le manganèse comme il a été indiqué plus haut pour obtenir plus commodément une liqueur incolore et limpide exempte de chlorures.

Manganèse soluble dans les acides faibles. — Nous avons préféré la solubilité citrique à la solubilité acétique recommandée par M. Bertrand, d'une part parce que l'acide citrique à 2 pour 100 a

souvent été utilisé comme réactif de l'assimilabilité des éléments minéraux des sols, et aussi parce que nous avons constaté, dans l'étude des scories de déphosphoration⁽¹⁾, que l'acide citrique est un meilleur dissolvant du manganèse que l'acide acétique de même concentration.

Il convient ici d'opérer sur 4 grammes, qu'on agite pendant une heure à l'agitateur rotatif avec 100 centimètres cubes de solution citrique à 2 pour 100. On évapore 50 centimètres cubes = 2 grammes ; on calcine avec précaution au rouge sombre et on reprend par HCl avec addition d'une trace de nitrite de soude pour favoriser la dissolution du manganèse. Ici nous avons opéré le dosage sans précipitation préalable, après sulfatation du résidu peu considérable.

RÉSULTATS. — 1^o Répartition du manganèse dans les diverses assises des limons :

		Mn TOTAL pour 100	Mn sol. HCl.	Mn sol. acide citrique
Bellicourt.	{ Terre à briques.	0,040	0,020	0,0035
	{ Ergeron.	0,048	0,027	0,0032
	{ Limon rouge fendillé.	0,040	0,030	0,0050
Sequehart.	{ Terre à briques.	0,060	»	»
	{ Ergeron.	0,048	»	»
	{ Limon inférieur fendillé.	0,044	»	»

2^o Répartition du manganèse dans le sol et le sous-sol :

		Mn TOTAL pour 100.	Mn sol. HCl.	Mn sol. acide citrique
Marest.	{ Sol.	0,016	»	»
	{ Sous-sol (terre à briques).	0,048	»	»
Saint-Quentin.	{ Sol.	0,036	0,023	0,012
	{ Sous-sol (terre à briques).	0,032	0,030	0,006
Vendeuil.	{ Sol.	0,032	0,010	0,008
	{ Sous-sol (terre à briques).	0,030	0,023	0,005

(1) A. DEMOLON, *Bull. Assoc. Chim.*, t. XL, 1922-23, p. 22.

Enfin pour rattacher les limons aux diverses formations qui ont pu contribuer à leur formation, nous avons également dosé le manganèse dans un certain nombre d'autres échantillons types que nous avons déjà mis en parallèle avec eux à d'autres égards.

	Mn TOTAL pour 100	Mn sol. HCl.	Mn sol. acide citrique
Argile colloïdale extraite d'un mélange de terres à briques.	0,040	0,040	0,009
Fraction limon séparée par lévigation des éléments argileux.	0,025	»	»
Argile à silex provenant de la décalcification naturelle de la craie.	0,058	0,044	0,028
Argile plastique sparnacienne.	0,052	traces	traces
Sables verts landéniens.	0,008	»	»
Glauconie de l'Albien (Ardennes.	0,152	0,020	0,011
Terre à brique du plateau de Villejuif.	0,050	0,032	0,020
Loess sous-jacent.	0,030	0,013	0,012
Sables blancs thanétiens (Laon).	traces	»	»
Sables jaunes yprésiens (Laon).	traces	»	»

De cet ensemble de documents analytiques il est possible de dégager les conclusions suivantes :

1° Les limons quaternaires ont une teneur en manganèse total de 0,3 à 0,6 pour mille, c'est-à-dire du même ordre que celle qui correspond au phosphore.

Cela représente environ 1 000 kilogrammes par hectare pour la couche arable estimée à 25 centimètres. Une notable fraction du manganèse total est soluble dans l'acide chlorhydrique et jusqu'à la totalité pour la fraction argileuse constituée par les éléments les plus fins. La proportion soluble dans l'acide citrique, sensiblement moindre, varie de 8 à 30 pour 100 de Mn total. Dans les cas les plus défavorables elle paraît donc encore suffisante aux besoins des récoltes, évalués par les quantités exportées.

2° Il ressort de l'examen comparatif du sol et du sous-sol correspondant que les transformations, liées à la mise en culture, n'ont pas fait varier le taux de manganèse ou de fraction la plus assimilable dans un sens déterminé. Le manganèse soluble est d'ailleurs

retenu par le sol, en particulier par l'argile et les humates⁽¹⁾. Toutefois la présence du manganèse à l'état de combinaisons silicatées totalement insolubles dans les argiles plastiques Sparnaciennes, et sa faible solubilité dans la glauconie, s'accordent avec l'opinion que le manganèse évolue progressivement de ses combinaisons insolubles par voie biochimique en surface. Le rôle des micro-organismes divers (*Leptothrix*; *Crenothrix*, bactéries manganiques de Beijerinck) dans la production des composés oxygènes stables de la biosphère, est d'ailleurs aujourd'hui bien établi.

3° L'argile à silex provenant de la décalcification de la craie sénonienne est comparable aux limons au point de vue de la teneur et de la répartition du manganèse. Il en est de même pour la terre à brique et le loess du plateau de Villejuif. Nous verrons plus loin que ce manganèse est facilement déplaçable par les sels neutres donnant lieu à un échange d'ions.

4° C'est la glauconie qui apparaît comme la plus riche en manganèse comparativement aux sédiments divers que nous avons examinés. Il est donc possible de lui rattacher, au moins partiellement, la présence du manganèse des limons comme nous l'avons déjà fait pour une partie de la potasse et de la magnésie.

5° Le manganèse augmente comme le titane dans la fraction colloïdale. Toutefois il n'y a aucun rapport entre ces deux éléments. Il n'en est pas de même pour le fer. Le rapport du manganèse au fer est généralement voisin de 1/25, partant beaucoup plus élevé que celui observé dans les roches basiques où il atteint 1/100 — il correspond sensiblement à celui des roches acides.

DOSAGE DU FER A L'ÉTAT D'OXYDE HYDRATÉ

Le dosage du fer total, effectué dans les conditions habituelles indiquées plus haut, comporte une grave insuffisance du fait de la présence d'une quantité notable d'oxyde de fer hydraté qu'il importe de distinguer du fer combiné. On sait en effet que la limonite prend naissance dans les formations sédimentaires aux

(1) NOTTIN-Ann. Sc. Agron., 1913, p. 1 et 1920, p. 228.

dépens de silicates divers, et qu'à l'état diffus elle représente la principale matière colorante des sols. Ce qui est admissible pour l'alumine, qu'on ne rencontre qu'exceptionnellement à l'état libre, ne peut donc l'être pour le fer.

Nous avons cherché à instituer à cet égard un procédé de dosage qui a eu pour point de départ l'observation suivante : l'acide oxalique en solution aqueuse est un excellent décapant des particules sableuses obtenues dans l'analyse mécanique (Dumont)⁽¹⁾. Cette propriété est en rapport avec la dissolution des enduits humo-ferrugineux qui enrobent les particules en les cimentant. L'expérience nous a montré qu'en traitant ainsi des sables ferrugineux naturels on dissolvait la totalité du fer à l'état d'oxyde libre. Toute calcination, même à basse température, doit être évitée car elle annihile la solubilité de la limonite dès 200°.

Cet emploi de l'acide oxalique s'est révélé immédiatement comme comportant une difficulté liée à la précipitation lente et progressive d'oxalate ferreux insoluble dans l'eau, par décomposition de l'oxalate ferrique primitivement formé. Le meilleur dissolvant de cet oxalate ferreux nous a paru être le citrate ammoniacal. En conséquence nous nous sommes arrêtés à la technique suivante qui s'est montrée satisfaisante :

On pèse 2 grammes de terre fine qu'on introduit dans une fiole conique avec 100 centimètres cubes d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 2 pour 100. Si la terre fait effervescence avec les acides, c'est-à-dire si elle renferme plus de 0,40 pour 100 de carbonates terreux, on ajoute une quantité supplémentaire d'acide oxalique pulvérisé correspondant à la décomposition des carbonates. La décalcification préalable par HCl à 1 pour 100 à froid est à éviter car elle entraîne toujours la dissolution d'une petite quantité de fer. On laisse en contact 48 heures. On ajoute alors 10 centimètres cubes de citrate ammoniacal (acide citrique 400 grammes, ammoniacque à 22° Q. S. pour un litre). On agite et on laisse en digestion un quart d'heure. On jauge, on filtre et on prélève la moitié du volume correspondant à 1 gramme de matière qu'on place dans un vase à précipitation. On peroxyde par quelques gouttes d'H²O², on porte à l'ébullition ; on ajoute

(1) *Comptes rendus Ac. des Sc.*, t. CXLIX, année 1909, p. 1087.

alors progressivement une solution de potasse à 20 pour 100 et on chauffe jusqu'à élimination de l'ammoniaque avec séparation totale du fer à l'état floconneux. Or filtre, on lave et on redissout le précipité dans une solution bouillante renfermant 12 pour 100 en volume d'HCl à 22° Bé. On titre avec une solution d'hypo-sulfite à 5 grammes par litre en présence de salicylate de soude et d'une petite quantité de sulfate de cuivre agissant comme catalyseur ainsi que l'a indiqué Landolt⁽¹⁾. La solution d'hyposulfite est naturellement étalonnée préalablement avec une liqueur renfermant 0^{gr},500 Fe par litre obtenue à partir du fil de clavecin.

Les essais préliminaires nous ont montré qu'au bout de 48 heures la dissolution de l'oxyde de fer est pratiquement complète et qu'on ne trouve alors que des traces d'alumine négligeables dans la liqueur. L'attaque des composés ferrugineux plus résistants (ferri-silicates argileux) est ensuite très lente et peut venir augmenter légèrement les premiers résultats. Les chiffres suivants sont suggestifs :

	DURÉE DE CONTACT	ADDITION DE CITRATE	SANS ADDITION
Limon (terre à brique).	24 heures	1,47 Fe ² O ³	0,93 Fe ² O ³
	48 heures	1,82	0,39
	72 heures	1,84	0,13

Sable ferrugineux très légèrement argileux

Fe ² O ³ total.		19,52 pour 100
Fe ² O ³ solution acide oxalique en	24 heures.	17,62
—	48 heures.	18,33
—	72 heures.	18,50

Conclusions. — Les résultats ci-après montrent que dans les limons une partie importante du fer se trouve à l'état de limonite — jusqu'à 88 pour 100 pour certaines terres à briques — le reste se trouvant engagé à l'état de combinaisons silicatées plus résistantes. Le fer comme le manganèse évolue en surface vers les composés oxydés stables. Au contraire nous voyons que pour l'argile plastique in situ ce phénomène ne se produit pas, vrai-

(1) *Bulletin Ass. Chim. de Sucrierie*, mai 1921, t. XXXVIII, p. 477.

semblablement en raison de son imperméabilité à l'oxygène et à l'eau.

APPLICATION DE LA MÉTHODE AUX LIMONS ET ARGILES

		Fe ² O ³ TOTAL	Fe ² O ³ HYDRATÉ	
			p. 100 de matière	pour 100 de Fe ² O ³ total
Montbrehain.	Terre à brique . . .	3,53	1,81	50
	Ergeron	3,32	1,92	58
	Limon rouge infér. . .	3,00	2,0	62
Sequehart.	Terre à brique . . .	2,08	1,69	81
	Ergeron	2,54	1,95	80
	Limon rouge infér. . .	1,86	1,32	79
Ribémont.	Terre à brique . . .	2,25	2,00	88
	Ergeron	2,00	1,70	85
	Limon rouge infér. . .	2,28	1,89	83
Villejuif.	Terre à briques. . .	4,50	1,85	36
	Ergeron calcaire. . .	3,60	1,46	41
	Sol arable.	»	1,48	»
Saint-Quentin.	Terre à brique (sous- sol).	»	1,66	»
	Sol arable.	»	1,50	»
Vendeuil.	Terre à brique (sous- sol).	»	1,63	»
	Argile à silex. . . .	3,10	1,62	52
	Argile plastique spar- nacienne.	6,08	0,42	6,9

RÉPARTITION DE L'OXYDE DE FER DANS LES DIVERS FRACTIONNEMENTS DE L'ANALYSE MÉCANIQUE

Limon (mélange de terres à brique).

	Fe ² O ³ TOTAL	Fe ² O ³ HYDRATÉ	
		p. 100 de matière	pour 100 de Fe ² O ³ total
Argile colloïdale.	10,90	1,91	16
Limon fin.	4,60	1,45	32
Limon.	3,35	0,89	30
Sable.	3,50	0,63	19

L'oxyde de fer se concentre dans la partie colloïdale à la fois sous ses deux formes, oxydée et combinée. Toutefois la propor-

tion d'oxyde de fer pour cent de fer total diminue au fur et à mesure qu'on envisage des fractionnements dont la grosseur des particules augmente, ce qui confirme le mode d'évolution précédemment indiqué.

Dans les sols arables la teneur en Fe^2O^3 est du même ordre de grandeur que pour la terre à brique constituant le sous-sol. Il n'y a pas tendance à l'accumulation de l'oxyde de fer en raison de l'entraînement progressif des sels solubles au fur et à mesure de leur genèse dans les couches supérieures. Nous verrons plus loin comment ces faits s'accordent avec le mécanisme des phénomènes de rubéfaction, tel que nous avons été amené à le concevoir.

OBSERVATIONS SUR LE PHÉNOMÈNE DE RUBÉFACTION DES LIMONS

L'ergeron en place se distingue souvent avec facilité de la terre à brique supérieure et du limon fendillé inférieur par sa teinte jaunâtre. La terre à brique, le limon inférieur et surtout les argiles à silex provenant de la décalcification de la craie ont une teinte rougeâtre qui sur certains terroirs les fait désigner communément sous le nom de « rougerons ». On considère généralement que ces variations de teintes sont en relation directe avec la proportion d'oxyde de fer hydraté présente⁽¹⁾. En réalité la question est plus complexe comme nous allons le montrer.

D'une part le carbonate de chaux finement disséminé qu'on rencontre dans les ergerons encore calcaires éclaircit leur teinte. D'autre part le fait lui-même de l'augmentation de l'oxyde de fer dans la terre à brique n'est exact que par rapport aux ergerons de la catégorie précédente.

En voici deux exemples :

		FeO LIBRE
Chauny. .	{ Terre à briques.. . . .	0,79
	{ Ergeron (CO^3Ca 7,70 %).	0,45
Villejuif .	{ Terre à briques.. . . .	1,70
	{ Ergeron (22,0 % CO^3Ca).,	1,46

(1) Les teneurs constatées pour MnO^2 (voir page 46) nous paraissent ne comporter pour cet élément qu'un rôle accessoire.

Ces différences déjà bien faibles disparaissent complètement pour les nombreux ergerons naturellement décalcifiés; elles peuvent même s'inverser légèrement (voir résultats tableau page 26). La différence de teinte peut alors être à peine sensible dans certains cas alors qu'elle est beaucoup plus marquée dans d'autres: ce n'est donc pas uniquement le taux d'oxyde de fer qui intervient dans le phénomène, mais son mode de distribution.

EXPÉRIENCE. — Nous avons choisi un ergeron décalcifié et la terre à briques correspondante qui présentaient une différence de teinte marquée en les examinant entre deux plaques de verre comme on le fait dans l'essai Pekar pour apprécier la teinte des farines. L'un et l'autres ont été soumis à l'agitation mécanique en présence d'eau distillée pendant 24 heures. Examinés à nouveau après dessiccation, ces deux échantillons étaient devenus identiques.

Dans ce processus purement mécanique de décapage, nous n'avons fait que modifier le mode de répartition de l'oxyde de fer qui primitivement enrobait la matière argileuse en provoquant un véritable phénomène de teinture de la masse.

La rubéfaction nous apparaît donc comme liée à une précipitation de l'oxyde de fer à la surface des éléments siliceux. Quel est le mécanisme de cette précipitation?

Nous avons tout d'abord envisagé le rôle possible de CO^2 seul ou associé à des matières humiques. Dans ce but nous avons soumis un même échantillon à l'agitation mécanique en présence d'eau distillée pure, d'eau distillée maintenue saturée de CO^2 , d'eau distillée additionnée d'humate d'ammoniaque neutre et maintenue saturée de CO^2 . Au bout d'un mois nous n'avons constaté aucune variation du taux d'oxyde de fer libre. Il ne semble donc pas que, comme l'avaient admis Emeis, Mayer et Hall, il y ait lieu d'envisager une réduction des sels ferriques à l'état ferreux suivie d'une dissolution à l'état de bicarbonate ferreux instable au contact de l'air avec précipitation d'oxyde ferrique.

Nous connaissons par contre une série de circonstances dans lesquelles ces sols décalcifiés peuvent donner naissance à des sels ferriques dissociables en solution aqueuse et dont la production ne s'observe pas en présence de CO^2/Ca . Nous verrons en parti

culier plus loin que ces limons après décalcification, donnent lieu à un échange de l'ion Fe contre l'ion potassium ou ammonium des sels neutres. Agités avec une solution alcoolique des sulfocyanures de potassium ou d'ammonium ils donnent la coloration rouge de sulfocyanure ferrique (réaction de Comber).

Dans le même ordre d'idées nous avons constaté que le soufre en s'oxydant par voie microbienne attaque énergiquement en l'absence de carbonates terreux le fer des silicates (laitiers) avec formation de sulfate ferrique qui se décompose progressivement en présence de l'eau avec formation d'oxyde ferrique à l'état colloïdal. Il en est de même à un degré moindre pour les divers acides organiques provenant des phénomènes d'humification. Or on sait que l'acétate ferrique et les autres sels organiques ferriques sont particulièrement instables en solution aqueuse diluée. On observe d'ailleurs que l'argile colloïdale extraite des sols ferrugineux est toujours accompagnée de matières organiques formant avec l'oxyde de fer des combinaisons complexes (voir dosage du carbone, p. 61).

On est donc autorisé à considérer qu'après la période de décalcification il y a production lente et continue d'oxyde de fer hydraté par attaque des composés ferrugineux insolubles. Cet oxyde qui revêt d'abord la forme colloïdale floccule progressivement et se dépose à la surface des éléments argileux qu'il agglutine; par suite de son état de division une faible quantité peut agir intensément sur la coloration de la masse.

Nous montrerons plus loin que l'argile extraite de la terre à brique se trouve à un état voisin de la saturation en ce qui concerne l'oxyde de fer fixé par adsorption. On conçoit donc que le phénomène de rubéfaction progresse de haut en bas ainsi que l'observation directe le montre.

Comme d'autre part l'argile colloïdale est la fraction analytiquement de beaucoup la plus riche en oxyde de fer, ce sont les sols les plus argileux qui présentent le maximum de rubéfaction. Les limons des bordures de plateaux forment la catégorie des « limons blancs » parce qu'ils ont été dépouillés de leurs éléments argileux par ruissellement et en même temps de la plus grande partie de leur oxyde de fer adsorbé par les colloïdes argileux.

Ainsi que nous venons de le dire, l'oxyde ferrique qui prend naissance en solution très diluée revêt l'aspect colloïdal. Sa flocculation est assurée par des traces d'électrolytes et surtout par l'argile colloïdale de signe contraire. Ceci permet de comprendre un certain nombre de faits pratiques.

1° La zone de rubéfaction se superpose à celle de décalcification et progresse à partir de la surface.

2° Il y a identité entre ce phénomène et celui qui aboutit à la formation de l'alias⁽¹⁾; dans ce dernier cas les sels ferriques se concentrent par précipitation au niveau de l'eau du sous-sol tandis que dans les sédiments perméables comme les limons, ils peuvent diffuser progressivement en profondeur.

Il est intéressant de noter que cette évolution des composés du fer est un phénomène général pour les sols décalcifiés comme les limons, qu'il a son origine dans les phénomènes chimiques ou biologiques dont le sol est le siège et que la concentration de la limonite en couche résistante n'est qu'un cas particulier lié à la présence de l'eau au voisinage de la surface.

ÉTUDE DES FORMES DE LA CHAUX DANS LES LIMONS

L'examen d'un très grand nombre de terres à briques de la région du Nord nous permet de considérer que ces formations sont toujours décalcifiées. Il en est de même du limon rouge inférieur. Le phénomène de l'effervescence au contact des acides dont la limite s'observe au voisinage de 0.40 pour 100 ne s'y manifeste pas et la teneur en CaO totale (attaque nitrique) se montre comprise entre 0.3 et 0.6 pour 100. Quant à l'ergeron originellement calcaire, il a également subi presque partout une décalcification aussi complète que les deux couches précédentes (voir tableau page 26). Toutefois quelques îlots témoins renferment encore une notable proportion de carbonate de chaux (Chauny, 7,70 pour 100, Villejuif, 23,0 pour 100).

(1) Pour la bibliographie de la question de l'alias nous nous sommes reporté au récent ouvrage de E.-J. RUSSEL, *Condition of Soil and Plant growth*, 4^e édition, 1923. Longmans, édit.

Avec le régime pluviométrique actuel et en l'absence de toute fumure minérale, on peut admettre qu'un sol calcaire perd environ 500 kilogrammes de carbonate de chaux par hectare et par an. Dans de telles conditions le calcul montre aisément que la décalcification progresse avec une vitesse de 2^{cm},5 par siècle en supposant une teneur initiale de 20 pour 100 en CO³Ca. Il aurait donc fallu environ 40 siècles pour décalcifier la terre à briques sur une épaisseur de 1 mètre.

Nous avons cherché à préciser par voie analytique les formes sous lesquelles se présentent actuellement les composés résiduels du calcium dans les limons décarbonatés et dans les sols qui en dérivent. Comme l'ont montré C. Shorey, H. Frey et W. Hazen⁽¹⁾, l'étude pétrographique conduit à peu de résultats et ne permet pas notamment d'expliquer pourquoi des sols de même teneur en CaO totale peuvent manifester des propriétés différentes. Il paraît surtout important de distinguer la chaux des combinaisons facilement solubles (carbonates, sulfates, humates, etc.) de celle engagée dans des combinaisons silicatées beaucoup plus résistantes. D'autre part, même en ce qui concerne le carbonate de chaux restant, il n'est point superflu de déterminer sa solubilité dans l'acide carbonique, qui est liée à la fois à son degré de dissémination et à sa structure pétrographique. Dans ce but nous avons procédé sur quelques échantillons aux déterminations suivantes :

1° Chaux totale après fusion avec un mélange de carbonate de soude et de potasse de pureté contrôlée.

2° Chaux soluble dans l'acide nitrique concentré après 5 heures d'attaque (méthode du Comité des Stations Agronomiques). Une double précipitation a été effectuée en raison de la petite quantité de calcium retenue par la masse de fer et d'alumine.

3° Chaux soluble dans HCl à 2 pour 100 à froid. Agitation mécanique en présence du réactif pendant une demi-heure. Après filtration, lavage jusqu'à épuisement total. Dans le cas de nos limons exempts de carbonate de magnésie, d'humates et de sulfates, le chiffre ainsi obtenu correspond sensiblement au car-

(1) *Journal of Agric. Research*, 1917, vol. VIII, n° 3, p. 57.

bonate de chaux dosé par perte de CO^2 . Il n'en est pas tout à fait de même pour les sols cultivés.

4° Solubilité carbonique. Cette détermination doit son intérêt à ce qu'elle traduit la vitesse d'attaque des composés calcaïques dans des conditions voisines de celles réalisées dans la nature.

D'autre part notre technique est basée sur le fait expérimental suivant : prenons 100 milligrammes de CO^3Ca fraîchement précipité par voie chimique ($\text{CaCl}^2 + \text{CO}^3\text{Na}^2$) et mettons-le en suspension dans 200 centimètres cubes d'eau distillée ; faisons barboter

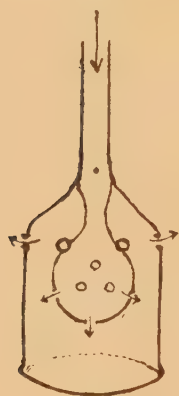


Fig. 3.

Barboteur diviseur.

dans le liquide un courant de CO^2 finement divisé (appareil fig. 3) pendant 15 minutes ; puis procédons à une agitation mécanique pendant 15 minutes. Répétons à nouveau le passage de gaz et l'agitation dans les mêmes conditions. Un titrage alcalimétrique montre que nous obtenons ainsi la dissolution totale à l'état de bicarbonate du carbonate de chaux introduit. Remarquons d'ailleurs que la saturation correspondrait sensiblement à $1^{\text{er}},050$ par litre de CO^3Ca et que nous restons au voisinage d'une teneur moitié avec le mode opératoire indiqué.

En effectuant le même essai sur des échantillons de calcaires d'origines diverses, les prises correspondant toujours à $0^{\text{er}},100$ de CO^3Ca , nous avons obtenu les coefficients de solubilité suivants :

Calcaite cristallisée broyée (tamis 100)	39 %
— (tamis 50)	23
Craie sénonienne broyée (tamis 100)	70
Blanc de Meudon	73
Calcaire éocène tendre broyé (tamis 100)	43
Carbonate de chaux précipité industriel	91
Chaux éteinte carbonatée à l'air	96

Si l'accroissement de ténuité augmente la solubilité carbonique, il n'en demeure pas moins que la solubilité de la calcaite et des calcaires compacts reste toujours très inférieure à celle des formes amorphes, elles-mêmes moins solubles que les formes précipitées.

Pour les limons nous avons obtenu les résultats ci-après :

		COEFFICIENT DE SOLUBILITÉ carbonique	CaO SOLUBLE POUR 100 DE TERRE			CaO TOTAL
			CO ²	HCl 2 POUR 100 à froid.	NO ³ H bouillant.	
Marest.. . . .	Sol arable.. . .	68	0,210	0,313	0,438	1,25
	Terre à brique (sous-sol).. . .	76	0,240	0,313	0,548	1,20
Joncourt.	Sol arable.. . .	82	0,380	0,460	0,683	1,40
	Terre à brique (sous-sol).. . .	49	0,170	0,348	0,431	1,20
Vendeuil.	Sol arable.. . .	45	0,210	0,464	0,483	0,784
	Terre à brique (sous-sol).. . .	49	0,200	0,402	0,448	0,784
Saint-Quentin.	Sol arable.. . .	72	0,950	1,310	1,350	1,408
	Terre à brique (sous-sol).. . .	57	0,210	0,364	0,392	0,700

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

1° Dans les terres à brique décalcifiées d'où dérivent nos meilleurs sols de culture, plus de la moitié de la chaux peut se trouver à l'état de combinaisons silicatées peu attaquables même par l'acide nitrique bouillant (méthode du Comité des Stations Agronomiques). Etant donné le peu d'intérêt que présentent ces formes de la chaux au point de vue agricole, il paraît rationnel de substituer à ce mode d'attaque généralement adopté, l'épuisement par HCl dilué. On s'expliquera ainsi pourquoi des sols de même teneur en chaux totale peuvent manifester des propriétés fort différentes en ce qui concerne leur besoin en chaux.

2° Le coefficient de solubilité carbonique s'abaisse fréquemment à des taux démontrant que le carbonate de chaux résiduel se trouve sous une forme sensiblement moins soluble que dans la craie, ce qui d'ailleurs pouvait logiquement se prévoir dans l'hypothèse d'une décalcification progressive de la terre à brique originellement calcaire.

3° Dans la plupart des cas, le sol et le sous-sol sont identiques au point de vue de leur teneur en calcium et de sa répartition. Toutefois, sous l'influence de l'apport d'amendements, on peut

constater un relèvement sensible limité au sol des carbonates terreux et de leur solubilité carbonique. Dans l'ensemble, les sols dérivant de la terre à brique doivent être considérés comme au voisinage de la décarbonatation totale et comme insuffisamment pourvus en chaux active au point de vue biologique.

RECHERCHE DU CUIVRE

Pour procéder à la recherche du cuivre dans nos échantillons, nous avons soigneusement évité toutes manipulations susceptibles d'en apporter les moindres traces.

Nous avons attaqué 12 grammes de terre par 50 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1,10 additionnés de 2 centimètres cubes d'acide nitrique. Après centrifugation et réduction à un petit volume, le cuivre a été séparé par électrolyse puis redissous sur l'électrode par 4 à 5 gouttes de trichloracétate d'ammoniaque (formule de Doughty et Freeman)⁽¹⁾.

La détermination du cuivre a été faite par voie colorimétrique, en utilisant le réactif de Kastle Meyer⁽²⁾ dont la sensibilité atteint 10^{-8} de cuivre par litre. Signalons que les quantités dosées étaient environ 100 fois supérieures à celles apportées par les réactifs, ces dernières étant de l'ordre de 10^{-7} .

Nous avons obtenu les résultats suivants en milligrammes par kilogramme de matière.

Saint-Quentin.	Sol.	1,60
	Terre à brique.	1,00
Marost. . . .	Sol.	1,25
	Terre à brique.	0,83
Vendeuil. . . .	Sol.	2,30
	Terre à brique.	1,50
Argile plastique sparnacienne.		1,66
Glaucanie des Ardennes.		0,83
Sables verts (glaucanie inférieure).		0,25
Sables jaunes du Soissonnais.		0,30
Argile de la Brie.		0,30
Craie Sénonienne.		0,70

(1) *J. of Amer. Sem. Soc.*, 1921, n° 4, p. 700.

(2) *Comptes rendus Ac. des Sc.*, t. 175, p. 1082.

MM. Maquenne et Demoussy⁽¹⁾ ont montré que le cuivre est universellement répandu dans le sol mais ils ne l'ont trouvé qu'en petites quantités (2 à 3 milligrammes par kilogramme) en l'absence d'apports provenant de la culture.

Nos résultats confirment les leurs, et montrent en outre que la présence du cuivre est un fait d'ordre absolument général pour les formations sédimentaires non modifiées par l'homme. En particulier la terre à brique renferme environ 1 milligramme de cuivre par kilogramme.

En se reportant aux chiffres obtenus par MM. G. Bertrand et Mokragnatz⁽²⁾ pour le nickel et le cobalt on voit que le cuivre se classe après eux comme importance dans la liste des éléments accessoires rencontrés dans les limons quaternaires. La dose trouvée est d'ailleurs inférieure à la masse généralement admise pour cet élément dans l'écorce terrestre (10^{-2} pour 100).

RÉPARTITION COMPARÉE DES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS DANS L'ÉCORCE TERRESTRE ET DANS LA TERRE À BRIQUES

	ECORCE TERRESTRE (<i>Vernadsky</i>)	TERRE À BRIQUE ANHYDRE
O.	49,2	47,6
Si.	26,0	39,8
Al.	7,4	5,5
Fe.	4,2	3,3
Ca.	3,25	0,2
Mg.	2,35	0,5
Na.	2,4	0,2
K.	2,35	1,7
Ti.	0,5	0,6
S.	0,15	traces
P.	0,1	0,4
Mn.	0,1	0,05
Cu.	0,01	0,0001
	98,01	99,85

(1) *Annales de la Science Agron.*, mai-juin 1921, p. 131.

(2) *Annales de la Science Agron.*, 1925, n° 3, p. 127.

SOUFRE ET PHOSPHORE

L'acide phosphorique a été dosé suivant la méthode habituelle pour les terres, par attaque à l'acide nitrique bouillant pendant 5 heures au bain de sable. D'autre part nous avons déterminé en même temps l'acide phosphorique soluble dans l'acide nitrique faible (10 grammes N^2O^5 par litre) à froid après saturation de la basicité. Durée de contact 5 heures à 40° (méthode d'A. de Sigmond) ⁽¹⁾.

En ce qui concerne le soufre nous avons dosé les sulfates préformés par épuisement à froid à l'eau chlorhydrique à 1 pour 100. D'autre part nous avons dosé le soufre total par calcination en présence de KOH suivie d'un traitement à l'eau régale sur 5 grammes de matière.

		P ₂ O ₅ TOTAL pour 100 de terre.	P ₂ O ₅ SOL. NO ³ H ÉPUISEMENT		S TOTAL	S des SULFATES
			Pour 100 de terre.	Pour 100 de P ₂ O ₅ total.		
Marest.	Terre à brique (sous-sol). . .	0,60	0,09	6,5	néant	néant
	Sol.	1,11	0,27	24,5	0,174	
Saint-Quentin.	Terre à brique (sous-sol). . .	0,64	0,06	9,3	néant	néant
	Sol.	1,21	0,31	25,6	0,301	néant
Joncourt.	Terre à brique (sous-sol). . .	0,68	traces	0	néant	néant
	Sol.	1,50	0,52	34,6	0,328	néant
Vendeuil.	Terre à brique (sous-sol). . .	0,94	0,05	5,3	néant	néant
	Sol.	1,14	0,19	16,4	0,493	néant

Il apparaît de suite que la terre à briques se classe parmi les terres pauvres en acide phosphorique et que la culture a eu pour résultat manifeste de les enrichir. Une fraction importante de l'acide phosphorique apporté par les engrais est restée insoluble.

(1) Ann. de la Soc. Agron., 1906, p. 464.

bilisée dans le sol sous une forme d'ailleurs agrégée, de faible assimilabilité pour les végétaux, étant donné son insolubilité relative dans les conditions d'attaque précisées par de Sigmond.

Si l'on admet un apport de 50 kilogrammes de P^2O^5 , par hectare et par année depuis cinquante ans et un prélèvement moyen annuel de 25 kilogrammes par les récoltes exportées, on trouve un enrichissement théorique de 0,5 pour 100 pour les 25 centimètres superficiels. C'est précisément le résultat que nous enregistrons dans le tableau ci-dessus. Toutefois il faut noter que cet acide phosphorique rétrogradé est sensiblement plus attaquable que celui préexistant dans la terre à brique.

En ce qui concerne le soufre, nous n'en avons trouvé que des traces indosables. D'une part les sulfates apportés par la culture ne sont pas retenus et d'autre part les réserves préexistantes de soufre combiné, notamment à l'état de sulfures, ont été mobilisées probablement par voie microbienne et entraînées par les eaux de drainage. Quant aux sols dérivant de la terre à brique, ils ne renferment que du soufre à l'état organique, provenant des résidus de la végétation, soit des apports organiques divers. Actuellement tout le soufre emprunté à ces sols par les végétaux est donc d'origine exogène.

Tous ces faits concordent pour appuyer l'hypothèse de phénomènes de lixiviation énergique sous l'action des eaux et pour rejeter l'assimilation de la terre à brique aux loess vrais.

DOSAGE DU CARBONE

Les résultats suivants ont été obtenus par combustion sous pression d'oxygène (appareil de Goutal).

Vendeuil	Sol.	2,25
	Sous-sol (terre à brique).	0,62
Saint-Quentin.	Sol.	2,05
	Sous-sol (terre à brique).	0,82
Montbrechain.	Terre à brique.	0,58
	Ergeron.	0,51
	Limon fendillé.	0,58
Sables chargés de limonite.		2,40
Argile colloïdale de la terre à brique.	Précipitée directement par HCl.	3,80
	Argile purifiée.	0,35

On constate que la culture a élevé considérablement le taux de carbone, mais que la terre à brique non modifiée renferme toujours une petite quantité de matières organiques provenant vraisemblablement de la végétation existant sur les formations qui lui ont donné naissance. Il convient de noter que ces colloïdes humiques se concentrent dans la fraction argileuse et qu'il y a lieu, comme nous l'avons fait, de les éliminer par un traitement à la potasse étendue, avant la précipitation par KCl, lorsqu'on veut étudier la perte de la matière argileuse par chauffage. Ces colloïdes humiques accompagnent toujours également la limonite, comme le montre l'examen du sable limoniteux dont nous avons étudié ailleurs la perte par incinération (page 36). Ils sont également étroitement associés au manganèse des argiles de décalcification de la craie.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS DES COLLOIDES ARGILEUX DE LA TERRE À BRIQUE

Les recherches que nous avons entreprises pour préciser les caractères de la matière argileuse extraite des limons, ont été effectuées sur la fraction dénommée « argile » dont les éléments sont inférieurs à 5 μ . Cette matière se comporte dans l'eau comme un suspensoïde qui, examiné à l'ultra-microscope, laisse voir de nombreuses particules granulaires ou prismatiques brillantes et animées de mouvements browniens, au milieu d'une masse anhydre, possédant vis-à-vis des colorants une réaction basophile.

Assurément, ainsi que l'a montré Th. Schlœsing⁽¹⁾, la proportion de matières colloïdales proprement dite est infiniment plus faible (0,3 pour 100 d'après Schlœsing), mais il ne nous a pas paru utile de pousser plus loin un fractionnement, qui en toute circonstance demeure conventionnel. La matière argileuse, si loin qu'on pousse sa purification, demeure toujours un complexe sans aucune individualité chimique. Les faits d'ordre chimique que nous avons exposés nous autorisent à considérer que les colloïdes de la terre à brique sont essentiellement constitués par des aluminosilicates kaoliniques amorphes étroitement associés à de l'oxyde de fer adsorbé. Il faut y joindre une petite quantité de quartz dispersé ; la présence d'hydrogel d'alumine ne doit pas être retenue. Nous ne nous occuperons ici que de quelques propriétés fondamentales de ce complexe, tel qu'il se présente dans la terre à brique.

(1) *Comptes rendus Ac. des Sc.*, 1874, vol. 129, p. 376, 475, 1279.

La matière argileuse extraite des limons préalablement décalcifiés et restant en suspension dans l'eau distillée après 24 heures, a été précipitée par des traces d'HCl. Après lavages prolongés sur filtre, elle a été soumise à la purification par dialyse, jusqu'à disparition de toute trace de chlore.

Nous avons toujours opéré en partant d'une dilution aqueuse de concentration voisine de 3 pour 100⁽¹⁾. Signalons de suite que la détermination électrométrique du pH de ces dilutions s'est montrée comprise entre 2,4 et 3,9, suivant les échantillons. Nous reviendrons plus loin sur cette fonction acide des colloïdes argileux.

FLOCCULATION DE LA MATIÈRE ARGILEUSE

Action des électrolytes. Détermination du pouvoir flocculant.

Dans une série de tubes à essais, on fait une dilution de 5 gouttes d'argile colloïdale dans 4^{cc},8 d'eau. D'autre part on prépare plusieurs solutions de l'électrolyte dont on veut déterminer le pouvoir flocculant, et on en ajoute 5 centimètres cubes dans chaque tube, soit un volume total de 10 centimètres cubes. Comme valeur du pouvoir flocculant, nous avons pris la concentration qui détermine la clarification complète après une heure à la température du laboratoire. Dans un certain nombre d'essais, nous avons noté en même temps le début de la flocculation observée à la loupe. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant. Nous ferons toutefois remarquer que les chiffres donnés ne sauraient avoir une valeur absolue. Les colloïdes argileux, comme la plupart des autres suspensoïdes, sont en effet très sensibles à l'addition de traces d'électrolytes et suivant les conditions expérimentales les résultats peuvent varier sensiblement⁽²⁾. Nous ferons toutefois remarquer que nous avons réduit au minimum la perturbation liée aux déplacements de bases

(¹) A partir et au-dessous de cette concentration R. BRADFIELD a montré que le pH est pratiquement constant (*Journ. Phys. Chem.*, XVII, p. 170, 1924).

(²) L'influence du degré de dispersion et des bases adsorbées a été étudiée par R. GALLAY (*Contribution à l'étude de la coagulation de l'argile*. Payot, édit. Genève, 1924).

en opérant sur la matière argileuse privée aussi complètement que possible de ses bases échangeables et d'autre part en utilisant l'argile au taux maximum de dilution, ce qui permet de négliger la quantité d'ions déplacés vis-à-vis de ceux introduits. Ces deux précautions sont fondamentales pour que la comparaison des divers électrolytes soit valable.

FLOCCULATION DE L'ARGILE COLLOIDALE SOUS L'INFLUENCE DES ÉLECTROLYTES

Détermination du pouvoir flocculant

NATURE DES ÉLECTROLYTES	MILLI. ÉQUIV. GR. PAR LITRE	CONCENTRATION EN SEL PAR LITRE en grammes	CONCENTRATION EN CATION par litre en gr.	pH FINAL
$\text{PO}_4\text{H}^2\text{NH}_4$	20	2,30	0,36	5,6
POH^2K	20	2,72	0,77	5,6
$\text{SO}^2\text{Na}^2/2$	10	0,71	0,23	6,7
NaCl	10	0,58	0,23	6,7
NO^3Na	10	0,85	0,23	6,7
$\text{SO}^4(\text{NH}_4)^2/2$	4	0,26	0,07	6,8
$(\text{NH}_4)^2\text{Cl}$	4	0,21	0,07	6,8
$\text{NO}^3(\text{NH}_4)$	4	0,32	0,07	6,7
$\text{SO}^4\text{K}^2/2$	4	0,34	0,15	6,8
KCl	4	0,29	0,15	6,7
NO^3K	4	0,40	0,15	5,8
$(\text{PO}_4)^2\text{CaH}^4/2$	2	0,23	0,03	6,6
$\text{MgCl}^2/2$	1	0,047	0,012	5,8
$\text{SO}^4\text{Mg}/2$	1	0,060	0,012	5,8
$\text{NO}^3)^2\text{Mg}/2$	1	0,07	0,012	5,8
$(\text{NO}^3)^2\text{Ca}/2$	1	0,08	0,020	6,6
$\text{CaCl}^2/2$	1	0,05	0,020	6,7
$\text{AlCl}^3/3$	0,3	0,01	0,002	5,8
$\text{FeCl}^3/3$	0,3	0,027	0,009	5,8
$\text{SO}^4\text{H}^2/2$	0,4	0,019	0,0004	5,6
HCl	0,5	0,017	0,0005	5,6
NO^3H	0,5	0,031	0,0605	5,6

Remarque. — Nous indiquerons de suite l'origine de l'anomalie présentée par les phosphates solubles qui dans la classification ne figurent pas à la place qu'ils devraient logiquement occuper. Pour éclairer la question nous avons fait l'expérience suivante : 2 grammes d'argile colloïdale renfermant $0^{\text{gr}},048$ d'oxyde de fer hydraté sont mis en suspension dans 100 millimètres cubes d'une solution de phosphate monoammonique renfermant $0^{\text{gr}},200$

de P^2O^5 ; après une heure d'agitation mécanique, on centrifuge et on titre P^2O^5

P^2O^5 introduit :	0,200
P^2O^5 restant :	0,156
P^2O^5 fixé :	0,044

soit 2^{gr},20 pour 100 grammes d'argile. Si on effectue ensuite un second essai dans les mêmes conditions, on n'observe aucune fixation. On est donc en présence d'un phénomène de précipitation par voie chimique et non d'adsorption.

D'autre part, répétons la même expérience, mais en opérant sur 2 grammes d'argile préalablement débarrassée de son oxyde de fer par la méthode oxalique que nous avons décrite. Nous n'enregisterons aucune fixation de P^2O^5 .

L'oxyde de fer colloïdal apparaît donc comme la cause de l'anomalie observée, en raison de la formation de phosphate de fer insoluble. D'autre part si on remarque que 2^{gr},20 de P^2O^5 ont été insolubilisés par 4^{gr},80 Fe^2O^3 on trouve un rapport moléculaire $\frac{P^2O^5}{Fe^2O^3} : \frac{1}{2}$ ce qui correspond à la formation d'un phosphate basique du type $P^2O^5, 2Fe^2O^3, nH^2O$, type le plus basique correspondant aux phosphates ferriques naturels.

Interprétation des résultats. — 1^o La matière argileuse se comporte comme un colloïde suspensoïde électronégatif dont la floculation dépend essentiellement de la concentration en ions H_+ ou en cations. Le degré de dissociation des sels d'acide fort (chlorures, nitrates, sulfates) n'intervient que d'une manière sensiblement négligeable comparativement à la nature du cation.

2^o Le pouvoir flocculant dépend de la valence des cations et non de la concentration en sel ou du poids atomique. Nous retrouvons donc la règle fondamentale de Schulze. Les divers cations se rangent comme suit dans l'ordre de leur pouvoir flocculant croissant :

Na.	1
MH ⁺ et K.	2,5
Mg et Ca.	10
B.	20
Fe et Al.	30

3^o La durée du phénomène de floculation, c'est-à-dire le temps

compris entre le début du phénomène et la clarification totale par dépôt, croit avec le retard apporté au début de la floculation. L'exemple suivant le montre.

CONCENTRATION EN KCl milli. équivalent gr.	DÉBUT DE LA FLOCULATION en minutes	FLOCULATION TOTALE en minutes	DURÉE EN MINUTES
50	instantanée	2	2
10	5	15	10
4	15	55	40
3	50	200	150

INFLUENCE DE LA RÉACTION DE LA MATIÈRE ARGILEUSE SUR SA FLOCULATION. — La matière argileuse utilisée dans les essais précédents, ayant été débarrassée partiellement de ses bases sous l'action de la décalcification chlorhydrique présente une réaction nettement acide (pH 3,0). Nous avons déterminé par électrotitrimétrie la quantité de chaux ou de potasse nécessaire pour l'amener à neutralité (voir plus loin absorption des bases) et nous avons déterminé à nouveau sur cette argile les conditions de floculation par KCl et NO^3Na en nous plaçant dans des conditions expérimentales correspondant à la valeur du pouvoir floculant déterminé plus haut et en notant le temps nécessaire à la floculation totale.

	CONCENTRATION EN MILLIGRAMMES équivalent grammes	ARGILE ACIDE	ARGILE NEUTRALISÉE	
			PAR K^2O	PAR CaO
KCl. „	4 min.	55 min.	15 min.	60 min.
$\text{NO}^3\text{Na.}$ „	10 —	45 —	60 —	50 —

Il apparaît donc que la neutralisation préalable de la matière argileuse n'a pas modifié d'une manière appréciable les conditions de sa floculation par les électrolytes. Ceci confirme que dans les limites de dilution adoptées, les échanges de bases n'ont qu'une importance négligeable.

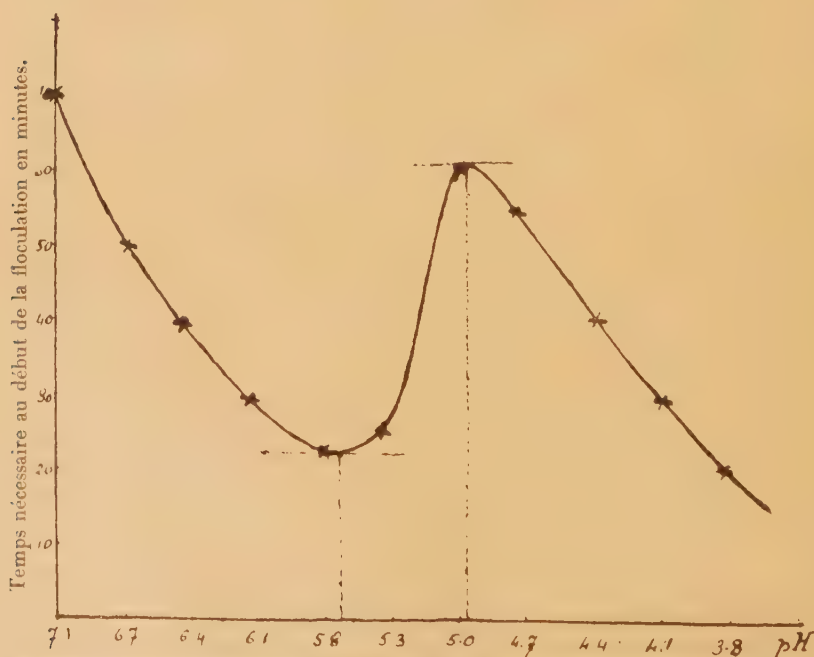
VARIATIONS DE LA FLOCULATION AVEC LA CONCENTRATION EN IONS H DU MILIEU EXTÉRIEUR. — Pour étudier l'influence de la concentration en ions H du milieu extérieur, nous nous sommes servis du mélange classique d'acétate de soude et d'acide acétique dans

lequel on fait varier uniquement la quantité d'acide acétique. Pratiquement en raison de la faible dissociation de l'acide acétique, la quantité d'ions acétate est constante dans ces mélanges pour lesquels varie seule la concentration en ions H_+ ⁽¹⁾.

Acétate de soude 0,1 n.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Acide acétique 0,01 n.		0,1	0,2	0,4	0,8	0,6	3,2	—	—	—	—
Acide acétique 0,1 n.	—	—	—	—	—	—	—	0,64	1,28	4	8
Eau distillée.	7	6,9	6,8	6,6	6,2	5,4	3,8	6,36	5,72	5	1
Solution pour compléter.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
pH.	7,1	6,7	6,4	6,1	5,8	5,3	5,0	4,7	4,4	4,1	3,8

Temps nécessaire au début de la floculation en minutes.	70	50	40	28	23	25	60	55	40	30	22
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Si dans chaque tube de cette série on ajoute 5 gouttes de la suspension d'argile et si l'on enregistre les temps nécessaires à la floculation totale on obtient la courbe ci-après :



(1) L. MICHAELIS, *Technique de physico-chimie*, trad. Chabanier et Lobo-Onell, 1923.

Dans la zone acide et jusqu'à $\text{pH} = 5,0$ il y a accélération de la floculation au fur et à mesure que la concentration en ions H augmente. Nous passons ensuite par un maximum 5,0 et un minimum 5,7 au delà duquel la courbe reprend l'allure ascendante. F. P. Hall ⁽¹⁾ avait déjà noté que, pour chaque sorte d'argile, il paraît exister un pH pour lequel la vitesse de dépôt passe par un maximum et un autre pour lequel elle passe par un minimum sans qu'aucun de ces deux points ne soit vraiment net. Nous retrouvons donc ici le même fait inhérent, semble-t-il, au mélange de plusieurs colloïdes dont l'un pourrait avoir son point isoélectrique à 5,7. On remarquera que les acides minéraux, les sels de magnésie, de fer, d'aluminium, les phosphates acides présentent précisément leur seuil de floculation pour cette concentrations en ions H_+ (tableau p. 65).

Cas particulier de la chaux. — Les alcalis se comportent comme des agents peptisants, les ions OH_- stabilisant le suspensioïde argileux. Toutefois l'eau de chaux donne lieu à une anomalie remarquable, en provoquant la floculation comme les électrolytes. La suspension que nous avons utilisée dans l'expérience suivante avait été étudiée par électro-titrimétrie pour déterminer la variation de son pH en fonction des quantités de chaux ajoutées et, en particulier, la quantité nécessaire à sa neutralisation théorique. Les additions inférieures à la dose neutralisante ne provoquent pas la floculation. A partir de ce point, nous avons obtenu les résultats suivants :

		pH
10 ^{cm} suspension argile + 3 ^{mgr} ,5 CaO .	—	7,1 pas de floculation.
—	+ 4	7,2 après une heure.
—	+ 5	7,3 floculation en 1 heure.
—	+ 6	7,4 — en 30 minutes.
—	+ 7	7,6 — instantanée.

La concentration en cations provoquant la floculation en une heure est de 0,35 par litre, c'est-à-dire beaucoup plus élevée que pour les sels de calcium d'acides forts étudiés plus haut (0,02).

(1) *Journal Amer. Ceram. Soc.*, 1923, t. VI, n° 9, p. 989.

Masoni (1) explique ce phénomène en supposant que la chaux réagit sur la matière émulsive protectrice en formant un coagulum qui entraîne les éléments en suspension.

Nous verrons plus loin que la chaux donne lieu à des phénomènes d'adsorption spéciaux avec formation de combinaisons complexes, peu dissociables. Il nous paraît donc plausible de considérer que la floculation observée doit être attribuée en réalité à la présence d'ions Ca, dont nous avons déjà noté le pouvoir floculant énergique, le seuil de floculation s'élevant avec le pH.

ACTION DES NON ÉLECTROLYTES. — La plupart sont sans action floculante (alcool, glycérine); nous avons recherché comment se comportait l'argile en suspension dans une solution savonneuse préparée avec du savon amygdalin médicinal :

	FLOCCULATION PAR NaCl			
	N 50		N 100	
	DÉBUT	TOTALE	DÉBUT	TOTALE
Concentration du liquide en savon 0,1 pour 100.	30'	65'	plusieurs heures	
Suspension dans l'eau distillée.	25'	50'	45'	90'
Liquueur de savon à 0,2 pour 100.	pas de floculation		pas de floculation	

Le même essai avec le chlorure de potassium et l'eau savonneuse à 0,2 par litre a donné pour les temps de floculation :

	KCl N 100		KCl N 250	
	DÉBUT	TOTALE	DÉBUT	TOTALE
Liquueur savonneuse à 0,2 pour 100.	pas de floculation		pas de floculation	
Suspension dans l'eau distillée.	10'	30'	45'	90'

On voit donc que le savon à la concentration de 0,2 pour 100 exerce une action protectrice très marquée sur la floculation en relation avec l'abaissement de tension superficielle qu'il provoque.

(1) R. Univ. de Pisa, Inst. di Chim. Agrar., fasc. 22, 1909-10.

Ce mode de stabilisation des colloïdes argileux peut comporter diverses applications, notamment au point de vue de la purification des argiles.

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION

Ces phénomènes ont une grande importance au point de vue pratique, car le mécanisme du pouvoir absorbant des terres est identique à celui qui régit les phénomènes d'absorption par leurs colloïdes. La complexité de ces phénomènes tient d'une part à ce que la matière argileuse renferme des colloïdes divers de signes opposés et d'autre part à ce fait qu'à côté des phénomènes purement physiques d'adsorption, il faut dans certains cas, faire intervenir des actions d'ordre chimique.

Adsorption des matières colorantes. — 1 gramme de terre a été agité pendant 5 minutes avec 10 centimètres cube de solution aqueuse de colorant à 1 pour 100. Au bout de ce temps : filtration. Dans les cas d'absorption positive (+) le filtrat était tout à fait incolore :

COLORANTS		TERRE A BRIQUE		ERGERON	ARGILE
		ACIDE pH = 6,20	NEUTRE pH = 7,2	CALCAIRE	PLASTIQUE
Basiques..	Vert brillant. . . .	+	+	+	+
	Violet de gentiane. .	+	+	+	+
	Bleu Victoria. . . .	+	+	+	+
	Bleu de méthylène. .	+	+	+	+
Acides. .	Rouge Congo. . . .	—	—	—	—
	Ponceau.	—	—	—	—
	Bleu de méthylène. .	—	—	—	—
	Erythrosine.	—	—	—	—

On voit donc que l'argile colloïdale se comporte comme un colloïde électronégatif; elle précipite les colorants basiques, en donnant lieu à un phénomène de teinture, et laisse intacts les colorants acides. C'est donc aux premiers qu'il convient de s'adresser pour la mise en évidence de l'argile par voie micro-chimique, mais ils sont impropres à la détermination colori-

métrique du pH ; de même, nous nous expliquons pourquoi les colorants acides se sont montrés préférables pour l'examen bactériologique direct de la flore des sols où il convient d'éviter la coloration du fond des préparations (Winogradsky) ⁽¹⁾.

ADSORPTION DES ALCALOÏDES. — Nous avons recherché comment se comporte la terre à brique vis-à-vis des alcaloïdes en faisant agir sur un même poids de terre (2 grammes) et sous un même volume des quantités croissantes de bisulfate de quinine et en contrôlant la limite correspondant à l'adsorption totale par l'iodomercurate de potassium.

	TERRE A BRIQUE		ERGERON	ARGILE	
	no 1	no 2	CALCAIRE	PLASTIQUE naturelle	COLLOÏDALE
	grammes.	grammes.	grammes.	grammes.	grammes.
Poids de bisulfate de quinine adsorbé pour 100 grammes de terre.	1,00	0,750	0,750	1,50	1,80
Concentration pour 100 de la solution totalement adsorbée.	0,20	0,15	0,15	0,30	0,36

Dans une deuxième série d'essais, nous avons fait varier la quantité de terre jusqu'à adsorption totale de la quinine d'une solution à 0,25 pour 100. Les quantités adsorbées ont été les mêmes que plus haut.

L'adsorption est donc d'autant plus marquée que l'adsorbant est plus riche en colloïdes argileux. La quinine est fixée tandis que le radical acide ne l'est pas. L'alcaloïde peut ensuite être redissous dans l'éther. Le même phénomène se produit avec le kaolin. Il semble donc qu'on puisse trouver dans cette action des colloïdes argileux un moyen d'extraction des alcaloïdes des sucs végétaux ⁽²⁾ ou de liquides comme les urines où il est souvent nécessaire de les concentrer pour caractériser leur présence.

(1) *Comptes rendus Ac. des Sc.*, t. 179, 18 août 1924, p. 367.

(2) Ishikawa et Takamatsu ont étudié une argile du Japon dont 100 gr. adsorbent 21^{gr},5 de codéine à 65° en trois heures (*J. Pharm. Soc. Jap.*, 1924, p. 166).

ADSORPTION DES BASES.

1° CAS DU BICARBONATE DE CHAUX. — Sur 2 grammes de matière argileuse nous avons fait agir 100 centimètres cubes de solution de bicarbonate de chaux titrée. Après 3 heures d'agitation mécanique, on centrifuge et on détermine la quantité de CaO fixée. Si on renouvelle l'opération on constate que le terme de la fixation est atteint, Or la quantité ainsi fixée correspond très sensiblement à celle nécessitée par la neutralisation théorique déterminée par électrotitrimétrie (0,85 pour 100).

Le bicarbonate de chaux agit donc comme un agent de neutralisation de l'acidité propre de l'argile. Le même résultat s'obtient d'ailleurs en ajoutant un léger excès de carbonate de chaux dans l'électrode basculante qui nous a servi à la mesure du pH (voir page 86). La matière argileuse en suspension réagit très rapidement sur le carbonate de chaux avec retour à la neutralité théorique.

D'autre part en soumettant l'argile ainsi neutralisée à l'action d'une solution de chlorure d'ammonium à 5 pour 100 on extrait la totalité de la chaux qui a servi à la neutralisation (0,85 pour 100). La chaux de neutralisation de l'argile apparaît donc comme facilement déplaçable.

2° ACTION DE L'HYDRATE DE CHAUX. — En opérant de la même manière avec l'eau de chaux on observe des phénomènes bien différents. Non seulement la fixation est beaucoup plus intense mais en répétant l'opération un certain nombre de fois on observe des fixations décroissantes correspondant aux équilibres successifs qui s'établissent, la concentration finale de l'eau de chaux allant en croissant. Pour apprécier l'état de combinaison de la chaux ainsi fixée nous avons fait réagir ensuite soit l'acide carbonique seul, soit successivement l'acide phénique à 2 pour 100 ⁽¹⁾, puis le chlorure d'ammonium à 5 pour 100,

(1) Méthode préconisée par M. LINDER pour le dosage de la chaux libre, *Bull. Assoc. Chim.*, T. XXVII, 1909-10, p. 933.

et finalement l'acide carbonique. Nous avons ainsi obtenu dans un de nos essais les chiffres suivants pour 2 grammes de matière argileuse mise en contact à plusieurs reprises avec 100 centimètres cubes d'eau de chaux (1 centimètre cube = 1^{mmgr},33 CaO).

	1 ^{er} ESSAI EN MILLIGRAMMES		2 ^e ESSAI EN MILLIGRAMMES
1 ^{re} fixation.	84		84
2 ^e —	25		25
3 ^e —	7		8
4 ^e —	6		6
5 ^e —	5		6
6 ^e —	4		4
Fixation totale. . .	131		133
Soit pour 100 gr. d'argile.	6,55		6,65
Solubilité de la chaux dans l'acide phénique 2 pour 100.	2,78	Solubilité de la chaux dans une solution saturée de CO ²	2,73
Solubilité de la chaux restante dans le chlorure d'ammonium à 5 pour 100.	2,50	2 ^e extraction.	0,84
Solubilité de la chaux res- tante dans l'eau saturée de CO ²	traces	3 ^e extraction.	0,47
CaO totale solubilisée. .	5,28	CaO totale extraite. . .	4,01
CaO solubilisée pour 100 de CaO totale fixée. .	75,9		57,0

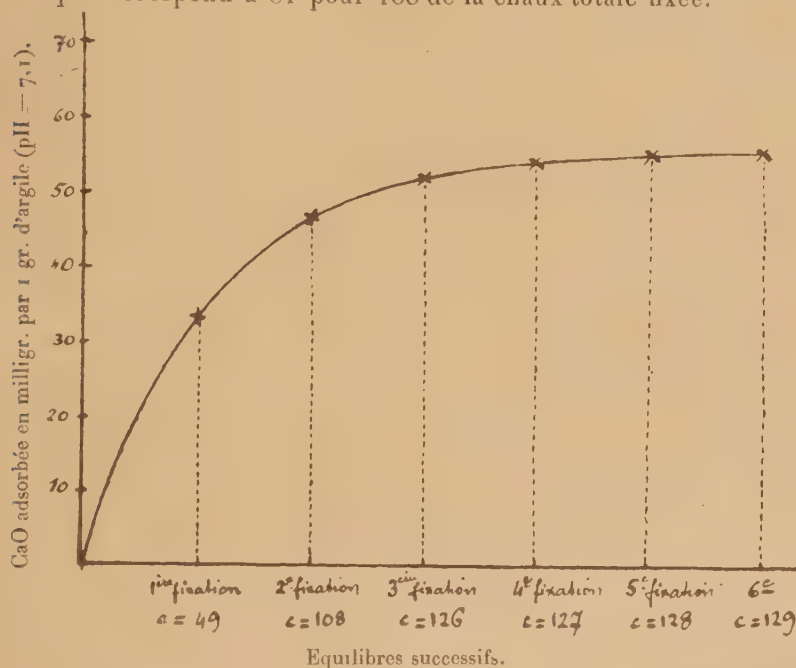
On constate donc que la matière argileuse après neutralisation réagit très rapidement sur l'hydrate de calcium pour donner d'une manière non réversible par un phénomène d'adsorption des combinaisons qui ne sont que partiellement décomposées par l'acide carbonique, l'acide phénique ou les sels ammoniacaux.

Ces résultats ne sont pas modifiés si on se borne à la première fixation et il n'y a donc pas lieu d'établir une discrimination entre les divers temps de fixation. Exemple : 2 grammes d'argile

ont fixé dans la première opération 81 milligrammes CaO soit 4,05 pour 100,

	POUR 100
CaO soluble dans l'acide phénique à 2 2 pour 100. . .	2,10
— (NH ⁴)Cl 5 pour 100. . .	1,17
Cao solubilisée totale. . .	3,27

ce qui correspond à 81 pour 100 de la chaux totale fixée.



Ces faits vérifient les conclusions de Lemmermann et Frésenius ⁽¹⁾ qui avaient déjà noté la décomposition incomplète par CO² des composés d'adsorption formés par la chaux et les éléments du sol. Ces auteurs constataient un équilibre entre les forces superficielles d'adsorption et l'affinité de CO² pour CaO. Ceci nous explique en particulier combien l'élimination complète de la chaux des argiles est d'une obtention difficile et longue.

La courbe des équilibres successifs obtenus pour l'argile neutralisée, en fonction des concentrations, est une courbe continue,

(1) Z. Pflanzeu, U. Düng, 1924, t. III, n° 1, p. 1-20.

d'allure hyperbolique, qui, dans la zone étudiée correspond à l'équation $y = 7,50 \times C^{0,40}$. C'est bien une courbe d'adsorption. Le diagramme ci-dessus donne la marche de la fixation de la chaux dans chacune des opérations successives, déduction faite de la quantité nécessaire à la neutralisation exacte.

Si on détermine par calcination de la matière argileuse séchée à 100° avant et après fixation de la chaux, on obtient les résultats suivants :

	POUR 100
Perte avant fixation.	11.20
Perte après fixation.	12.90
Différence.	1.70

Chaux fixée : 106 milligrammes pour 2 grammes correspondant à 34 milligrammes d'eau d'hydratation, soit 1,70 pour 100. Il apparait donc que la chaux absorbée se trouve bien à l'état d'hydrate $\text{Ca}(\text{OH})^2$ dans le complexe d'adsorption.

En répétant cette fixation de chaux, soit sur la fraction argile, soit sur le résidu total de la lévigation, après séparation de la matière argileuse, nous avons obtenu les résultats suivants :

Les essais ont été faits sur 2 grammes de matière argileuse.

	LIMON FIN (EN MILLIGRAMMES)	RÉSIDU TOTAL (EN MILLIGRAMMES)
1 ^{re} fixation.	21	14
2 ^e —	8	3
3 ^e —	0	0
Total de chaux fixée. . .	29 soit 1,45 %	17 soit 0,85 %
CaO extraite par le chlorure d'ammonium à 5 p. 100.)	28	16.8

On voit donc qu'il y a encore, ici, fixation d'une petite quantité de chaux, mais déplaçable en totalité et qui correspond à la neutralisation par combinaison chimique des silicates acides. Au contraire, les phénomènes d'adsorption si marqués, que nous avons constatés précédemment appartiennent en propre aux colloïdes argileux. Enfin signalons qu'en étudiant le même phénomène sur un échantillon de kaolin des Eyzies lavé à l'acide chlorhydrique étendu, nous n'avons obtenu qu'une fixation de

chaux insignifiante : 0,25 pour 100. Ceci vient encore nous confirmer la différence profonde existant entre la kaolinite proprement dite, et les alumo-silicates des argiles.

FIXATION DE LA POTASSE HYDRATÉE. — Comparons maintenant la potasse et la chaux dans les mêmes conditions, sur deux grammes de matière argileuse. La potasse n'exercant pas l'action flocculante propre à la chaux, il faut, ici, s'aider d'une centrifugation prolongée.

	K ² O EN MILLIGRAMMES	CaO EN MILLIGRAMMES
1 ^{re} fixation.	130	84
2 ^e —	28	25
3 ^e —	11	7
4 ^e —	9	6
Total.	178	122

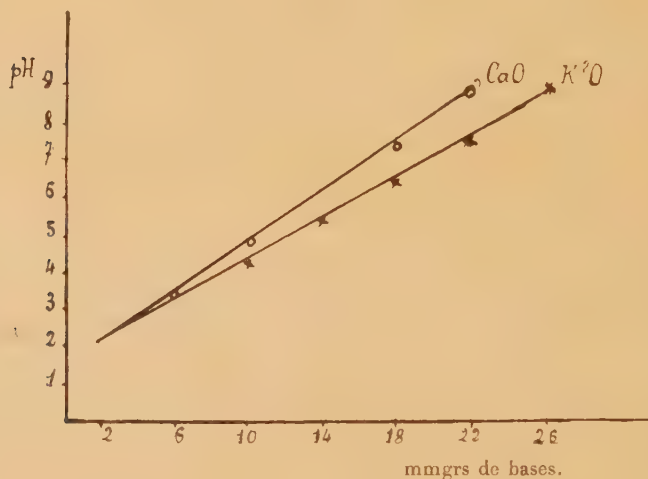
Le rapport $\frac{K^2O}{CaO} = 1,45$ se rapproche du rapport moléculaire $\frac{K^2O}{CaO} = 1,67$ sans toutefois qu'on puisse considérer qu'il y a substitution de la potasse à la chaux dans les conditions d'équivalence chimique. On constate de même que l'équivalence chimique des deux bases ne joue pas quand on suit les variations du pH par électrotitrimétrie.

	K ² O AJOUTÉE EN MILLIGRAMMES	pH	CaO AJOUTÉE EN MILLIGRAMMES	pH
50 cm ³ suspension argileuse à 3 pour 100.	0	2,10	0	2,10
	2	2,15	2	2,15
	6	2,99	6	3,05
	10	4,09	10	4,64
	14	5,41	14	6,15
	18	6,51	18	7,35
	22	7,62	22	8,90
	28	9,07		

Si on trace les courbes correspondantes on trouve deux droites

de coefficient angulaire voisins. On voit donc que les bases fortes, en agissant sur les colloïdes argileux, donnent le même phénomène que dans la saturation d'un acide faible par une base forte avec forte dissociation des combinaisons formées. Ce fait a une grande importance sur laquelle nous reviendrons, en ce qui concerne ses conséquences.

Variation du pH par addition d'un alcali.



50 cmc. suspension = 1 gr. 50 matière argileuse.

Signalons enfin que la potasse comme la chaux n'est que partiellement déplaçable de ses combinaisons d'adsorption, soit par le chlorure d'ammonium, soit par CO_2 , mais elle l'est en presque totalité par la chaux. Dans l'essai précédent, par exemple, nous avons obtenu :

	en milligrammes	
K ² O extraite par le chlorure d'ammonium à 5 pour 100.	84	soit 4.20 %.
K ² O extraite par l'eau saturée de CO_2	traces	
K ² O déplacée par CaO		
1 ^{er} déplacement.	98	
2 ^e —	45	
3 ^e —	26	
Total.	169	
K ² O déplacée pour 100 de K ² O fixée.	95	pour 100

ADSORPTION SIMULTANÉE DE LA POTASSE ET DE LA CHAUX. — Nous avons recherché ce qui se passe lorsqu'on fait agir sur la matière argileuse la chaux et la potasse en quantités chimiquement équivalentes et à la même concentration que plus haut.

Expérience : Sur 2 grammes de matière argileuse, on fait réagir comme il a été indiqué une solution renfermant par litre $1^{\text{re}},05 \text{ CaO} + 1^{\text{re}},69 \text{ K}^2\text{O}$.

	CaO FIXÉ		K ² O FIXÉ	
	EN MILLIGRAMMES	EN CM ³ SOL N/10	EN MILLIGRAMMES	EN CM ³ SOL N/10
1 ^{re} fixation . . .	66,0	23,5	39,0	7,5
2 ^e	26,6	9,5	2,0	0,4
	92,6	33,0	41,0	7,9

Si nous exprimons la fixation d'oxydes basiques en centimètres cubes de liqueur N/10 (40^{cc},9) nous constatons qu'elle est un peu plus élevée que celle qui correspond soit à la chaux seule (35^{cc},3) soit à la potasse seule (33^{cc},6) ce qui s'explique par une concentration sensiblement double de la solution sans qu'on puisse actuellement considérer que dans le mélange chacune des bases réagit comme si elle était seule.

Nous observons au contraire un phénomène de partage entre la potasse et la chaux qui n'est pas régi par la loi des équivalences et qui comporte pour la chaux un coefficient de fixation beaucoup plus élevé que pour la potasse.

ADSORPTION DES OXYDES DE CUIVRE ET D'ARGENT. — La dissolution d'Ag²O a été obtenue en dissolvant dans le minimum d'ammoniacal l'oxyde d'argent précipité par la potasse, centrifugé et lavé.

La dissolution de CuO a été obtenue dans les mêmes conditions en dissolvant dans le minimum d'eau ammoniacale l'oxyde de cuivre précipité par KOH et centrifugé.

Nous avons fait réagir sur la matière argileuse (2 grammes) chaque solution séparée et en outre une solution renfermant les deux oxydes CuO, Ag²O en proportions chimiquement équivalentes (CuO par litre : 0^{gr},93, Ag²O par litre : 2^{gr},16).

	CuO FIXÉ EN MILLIGRAMMES	Ag ² O FIXÉ EN MILLIGRAMMES	SOLUTION MIXTE	
			CuO EN MILLIGRAMMES	Ag ² O EN MILLIGRAMMES
1 ^{re} fixation . . .	111,0	106	88	25
2 ^e — . . .	16,0	31	25	0
3 ^e — . . .	1,0	0	0	0
Fixation totale.	128,0	137	113	25

En faisant agir comme plus haut une solution de chlorure d'ammonium à 5 pour 100 (agitation à froid pendant une heure) nous avons extrait 62 pour 100 de CuO adsorbé. De même, l'acide nitrique à 5 pour 100 a permis d'extraire dans les mêmes conditions 71,5 pour 100 d'Ag²O fixé ; d'autre part nous observons qu'en solution mixte l'oxyde de cuivre est fixé beaucoup plus intensément que l'oxyde d'argent bien que sa concentration soit 2 fois et demie moindre. D'autre part la matière argileuse saturée d'oxyde d'argent ou de cuivre ne fixe plus que des traces de CaO.

ACTION DES HYDROSOLS DE Fe(OH)³, Al(OH)³, MnO². — En faisant réagir sur l'argile colloïdale un hydrosol d'hydroxyde ferrique préparé par peptisation chlorhydrique d'oxyde de fer, suivi de dialyse, il y a floculation des colloïdes de signes contraires ; en même temps il y a adsorption de Fe(OH)³.

Exemple :

	POUR 100
Oxyde de fer libre préexistant.	5,0
Oxyde de fer adsorbé.	9,97
Oxyde de fer total.	5,97

La matière argileuse, dans laquelle se concentre comme nous l'avons vu l'oxyde de fer, apparaît donc comme assez voisine de son coefficient de saturation, ce qui explique la possibilité de diffusion de l'oxyde de fer vers les couches inférieures, phénomène sur lequel nous avons insisté à propos de la rubéfaction de la terre à brique. Cet oxyde de fer ne s'oppose pas à la fixation ultérieure des oxydes basiques.

En répétant la même expérience avec un hydrosol d'alumine préparé par peptisation chlorhydrique de l'alumine précipitée, nous n'avons observé aucune adsorption. Ce fait peut être en rapport avec la saturation de l'argile en $\text{Fe}(\text{OH})^+$. Il en a été de même avec l'hydrosol de MnO_2 préparé en ajoutant goutte à goutte à une solution de permanganate bouillant de l'ammoniaque jusqu'à coloration brune, mais il convient de noter la fonction acide de ce dernier oxyde.

ADSORPTION COMPARÉE DE LA BARYTE ET DE LA CHAUX. — On fait agir sur 2 grammes de matière argileuse comme plus haut des solutions équivalentes de CaO (1^{re} , 41 par litre) et de BaO (3^{re} , 48 par litre), on observe les fixations suivantes :

	CaO FIXÉE EN MILLIGRAMMES	BaO FIXÉE EN MILLIGRAMMES
1 ^{re} fixation.	84	162
2 ^e —	25	23
	109	185

Le rapport de la baryte à la chaux fixée est égal à 1,7, au lieu de 2,7 qui correspond à celui des poids moléculaires. La chaux se fixe donc plus énergiquement que la baryte.

CONCLUSIONS. — En résumé la matière argileuse fixe tous les oxydes basiques avec une réversibilité partielle. Les chiffres suivants expriment les quantités fixées à saturation pour des solutions de concentration 0,05 N et pour 100 grammes d'adsorbant.

CAPACITÉ D'ADSORPTION A SATURATION

	EN POIDS	EN CATHION	EN CENTI. ÉQUIVALENT BASIQUE
CaO	6,65	4,92	11,87
Fe_2O_3	5,97	4,17	11,2
K_2O	8,75	7,25	9,30
CuO	6,45	5,15	7,11
NH_3	2,37	2,37	6,58
BaO	8,50	7,60	5,56
Ag_2O	7,00	6,55	3,01

Signalons que les résultats obtenus sont indépendants de la concentration des solutions, au moins dans des limites assez larges.

En utilisant 2 solutions N/20 et N/40, de K^2O et BaO , nous avons observé une légère modification de la courbe d'adsorption sans changement de la quantité totale adsorbée. Toutefois celle-ci peut varier très notablement avec l'adsorbant c'est-à-dire le mode d'extraction de la matière argileuse susceptible de modifier la proportion de colloïdes.

On remarque tout d'abord que l'adsorption des oxydes basiques n'est pas régie par la loi des équivalents chimiques, ce qui confirme la nature essentiellement physique du phénomène.

Nous ne vérifions pas la loi énoncée par Freundlich suivant laquelle pour un colloïde donné les ions de valences différentes seraient également adsorbés pour des solutions de concentrations équimoléculaires.

Chaque oxyde présente une courbe d'adsorption distincte comportant des valeurs différentes pour les paramètres de l'équation $\frac{Y}{m} = KC^{\frac{1}{n}}$. Chacun de ces oxydes possède en outre pour l'adsorbant argileux une affinité spécifique qui règle les phénomènes de partage par voie d'adsorption dans les solutions mixtes.

Les oxydes basiques considérés peuvent être rangés comme suit par ordre décroissant lorsqu'on exprime les quantités adsorbées en équivalents basiques :



ÉCHANGE D'IONS CONTRE L'ION K DE KCl

15 grammes de matière argileuse sont mis en agitation avec 100 centimètres cubes de solution normale de KCl. Après filtration nous avons dosé la chaux et l'alumine déplacée dans le filtrat. Les matériaux dont nous nous sommes servis avaient été décarbonatés et partiellement décalcifiés par HCl dilué à froid. Toutefois cette opération étant difficilement complète, on remar-

quera que les échantillons décalcifiés renferment encore une petite quantité de chaux labile.

MATIÈRES ARGILEUSES EMPLOYÉES	CaO POUR 100 de matière.	Al ² O ³ POUR 100 de matière.	OBSERVATIONS
Argile de Pancy incomplète- ment décalcifiée.	0,40	0,248	Fer en quantité notable.
Argile de Pancy non décal- cifiée.	1,26	0	Pas de fer.
Argile à silex incomplètement décalcifiée.	0,12	0,050	Fer en quantité notable et Mn.
Argile à silex non décalcifiée. .	0,45	0	Pas de fer.
Terre à briques pH : 7,2. . .	0,43	traces	Traces de fer.
Terre décalcifiée pH : 6,3. . .	0,10	0,130	Fer en quantité notable.
Argile colloïdale.	1,25	traces	Pas de fer.
La même décalcifiée.	0,40	0,220	Fer en quantité notable.
Kaolin lavé avec HCl étendu.	0,092	néant	Pas de fer.

En présence de calcium en quantité suffisante et même en l'absence de carbonate de chaux, l'ion potassium s'échange toujours *uniquement* avec l'ion Ca. Après décarbonatation totale, le calcium des complexes d'adsorption ou des silicates aisément décomposables suffit à assurer le double échange : mais au-dessous d'une certaine limite l'échange porte en outre sur l'aluminium et le fer, parfois aussi sur le manganèse (argile à silex) sans que d'ailleurs cette substitution soit régie par des conditions d'équivalence chimique complète avec le calcium.

Kappen ⁽¹⁾ a trouvé au contraire que dans ces conditions seule l'alumine prenait part à la double décomposition avec le potassium, le fer n'intervenant pas. La nature des combinaisons ferriques paraît donc devoir entrer en considération.

Les alumo-silicates de l'argile se comportent comme des silicates zéolithiques de structure kaolinique. C'est par leur intermédiaire qu'il convient d'expliquer les décompositions comme :



(1) Nouvelles recherches sur l'acidité produite par double échange dans les sols minéraux. *Laud. Vers Stat.*, t. XCIX, 1922, p. 191.

par lesquelles on a jusqu'ici expliqué le mécanisme du pouvoir absorbant⁽¹⁾ bien qu'il soit difficile de les concevoir dans le sens indiqué. En réalité, le carbonate de chaux réagit comme nous l'avons montré sur les aluminosilicates à fonction acide et le calcium ainsi fixé est déplacé par l'ion K du chlorure de potassium.

Enfin il est intéressant de noter que le kaolin ne donne pas lieu aux échanges d'ions précités ce qui s'accorde avec une différence fondamentale de structure.

VARIATIONS DU pH LIÉES A L'ÉCHANGE D'IONS. — Comme conséquence des phénomènes que nous venons d'étudier, il convient de noter la variation de concentration en ions H^+ . Quand on traite une terre à brique par une solution de KCl à 1 pour 100, 3 cas peuvent se présenter :

a) Si la terre est suffisamment pourvue en CO_3Ca (0,5 pour 100 par exemple) il n'y a pas de variation du pH ;

b) Si la réaction est voisine de la neutralité on observe une fois l'équilibre établi une variation négligeable (0,1 à 0,3 pH au maximum) ;

c) Si la terre est légèrement acide le décalage est toujours très net avec un accroissement d'acidité atteignant ou dépassant 0,5 pH.

	pH INITIAL	KCl 1 POUR 100	$SO_4(NH_4)_2$ 1 POUR 100
Terre à brique calcaire.. . . .	7,8	7,8	7,8
— neutre.	7,3	7,0	7,1
— acide.	6,6	6,0	6,1

Ce décalage du pH facile à apprécier par la méthode colorimétrique, notamment au moyen de la sulfonephénolphtaléine au voisinage de pH = 7, constitue un excellent criterium du besoin en chaux de ces sols au point de vue agricole et qui permet de saisir notamment le début de leur acidification.

(1) G. ANDRÉ, *Chimie du sol*, 1921, vol. 2, p. 19.

Ce phénomène commun au chlorure de potassium et au sulfate d'ammonium ne s'observe ni avec le chlorure de sodium ni avec le nitrate de sodium. Il a pour résultat d'aggraver instantanément l'acidité des sols acides par l'application des engrais potassiques ou ammoniacaux. Nous avons vu qu'il se corrige par l'action du carbonate de chaux qui ramène le pH à la neutralité théorique.

LES COLLOIDES ARGILEUX ET LES PHÉNOMÈNES « TAMPON »

Les solutions qui imprègnent naturellement les sols dérivant de la terre à briques ne sont que faiblement tamponnées. Elles ne renferment d'ailleurs qu'une trop faible quantité de matières dissoutes pour qu'il en soit autrement. Il n'en est pas de même quand on envisage la terre à briques elle-même.

Plaçons dans l'électrode de Knight, 1^{er},25 d'argile colloïdale exactement neutralisée par la chaux, dans 50 centimètres cubes d'eau distillée. Ajoutons progressivement $\text{SO}_4\text{H}^2\text{N}/10$, nous obtiendrons les pH suivants :

CONCENTRATION	$\text{SO}_4\text{H}^2\text{N}/10$	pH
Initiale	0	7,02
1/5000	0,1	7,02
1/1666	0,3	7,02
1/1000	0,5	6,85
1/714	0,7	6,34
1/555	0,9	6,0
1/418	1,1	5,58
1/384	1,3	5,10
1/333	1,5	4,64

Le pH se maintient sensiblement constant au début, puis varie suivant une courbe rectiligne, restant toujours très inférieur à ce qu'il serait pour une même concentration dans l'eau. Inversement nous avons déjà enregistré (page 78) un phénomène de même nature, lorsque partant d'une argile privée de ses bases ($\text{pH} = 2,10$) nous introduisons à son contact des quantités croissantes de

chaux ou de potasse. Deux observations complémentaires s'imposent :

1° L'action tampon appartient en propre aux colloïdes argileux et ne s'observe plus sur le restant des éléments débarrassé de ses colloïdes. Exemple :

CONCENTRATION EN SO^4H^2	ARGILE COLLOIDALE pH	LIMON PRIVÉ D'ARGILE pH
Initiale	7,05	7,05
N/4 000	6,87	6,28
N/2 000	6,80	6,35
N/1 000	6,71	4,48
N/800	6,61	3,90
N/400	6,36	3,42

2° Cette action ressort encore de l'expérience suivante : Introduisons dans la cellule de l'électrode basculante de Knight⁽¹⁾

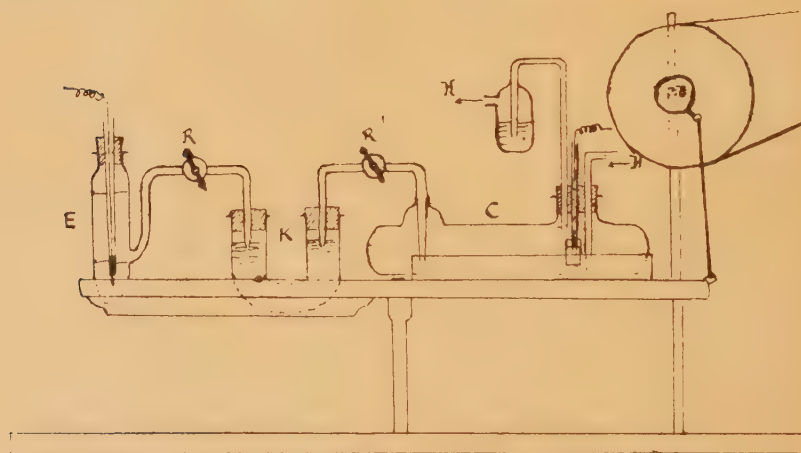


Fig. 4. — Électrode basculante de Knight.

C. Cellule à gaz. — E. Électrode au calomel. — K. Liaison au chlorure de K saturé.

50 centimètres cubes d'acide sulfurique N 20 dont le pH mesuré électrométriquement est égal à 1,31. Puis ajoutons dans la cellule

(¹) Fig. p. 86.

4 grammes d'argile colloïdale et observons la variation des pH avec le temps :

Après une minute.	4,24
— deux minutes.	4,50
— cinq minutes.	5,35
— dix minutes.	5,41

L'argile colloïdale a donc réagi très rapidement à froid sur l'acide sulfurique N 20 en provoquant une rétrogradation considérable du pH lequel est passé de 1,31 à 5,41.

Comment peut-on expliquer le mécanisme de cette action ? Un milieu « tampon » comporte en principe l'association d'un acide faible avec un de ses sels. C'est précisément le cas qui se trouve réalisé pour l'argile colloïdale grâce à ses aluminosilicates zéolithiques dont les bases sont facilement déplaçables. Par ailleurs lorsqu'il existe des bases à l'état de complexes d'adsorption le phénomène de résistance à l'acidification se trouvera encore renforcé.

En résumé grâce à leur faculté de fixer les bases et en particulier la chaux, les colloïdes argileux de la terre à brique contribuent puissamment à stabiliser la réaction des sols en l'absence de réserves de carbonates terreux. Cette propriété leur permet de résister à de brusques variations de leur concentration en ions H^+ sous l'influence des pratiques culturales aussi bien pulvérisations sulfuriques par exemple qu'application de chaux caustique.

Cette stabilité est un élément important pour le sol comme pour tous les milieux biologiques. Une forte action tampon traduira donc un sol bien pourvu en colloïdes c'est-à-dire un bon sol comme l'avait remarqué Arrhenius ⁽¹⁾.

APPLICATION DES NOTIONS PRÉCÉDENTES A LA QUESTION DE L'ACIDIFICATION DES LIMONS

Nous laisserons ici de côté tout ce qui a trait à l'acidité d'origine organique pour n'envisager seulement que celle de nature minérale.

(1) *Soil Sc.*, 1922, t. XIV, n° 3, p. 223-232.

Il n'est pas douteux pour nous que les limons autrefois calcaires aient évolué progressivement par décalcification naturelle vers la neutralité. Quelques-uns d'entre eux ont même franchi cette limite et sont entrés dans la phase d'acidification dont on connaît les conséquences funestes au point de vue agricole. Cette acidité peut à notre avis se rattacher à deux formes essentielles :

1° Une acidité « potentielle » due à la disparition progressive des bases des alumosilicates zéolithiques. Nous avons en effet montré que la matière argileuse privée de la partie la plus labile du ses bases présente un pH correspondant à une fonction acide faible. Corrélativement nous avons d'ailleurs noté qu'on voit s'élever la concentration en ions H_+ au fur et à mesure que le rapport de la silice aux bases augmente (page 28).

2° Une acidité « actuelle » qui est liée au phénomène de double échange d'ions. lequel provoque l'apparition de sels d'alumine et de fer qui par suite de leur hydrolyse donnent lieu à des solutions aqueuses nettement acides. Cette deuxième forme se superpose à la première le plus souvent peu importante dans la pratique, pour aggraver singulièrement l'acidité potentielle du fait de l'application d'engrais minéraux tels que sels de potasse ou sels ammoniacaux.

D'autre part les faits exposés permettent de tirer encore quelques conclusions utiles relativement aux méthodes de détermination de l'acidité. En particulier on voit de suite que pour les terres argileuses les deux méthodes les plus utilisées, celle de Hutchinson et Mac Lennan ⁽¹⁾ (emploi du bicarbonate de chaux, Angleterre) et celle de Veitch ⁽²⁾ (emploi de l'eau de chaux avec virage à la phéno-phtaléine, Etats-Unis) doivent conduire à des résultats différents. La première correspond à la neutralisation théorique, la seconde, en raison des phénomènes d'adsorption et du virage de la phtaléine pour un $pH = 8.5$ donnera dans ces sols des résultats supérieurs. Si l'on vise uniquement la saturation théorique de l'acidité c'est au bicarbonate de chaux qu'il convient de s'adresser par voie électrotitrimétrique.

⁽¹⁾ *Journal of Agric. Sc.*, VII, 1915.

⁽²⁾ *Journal Amer. Chem. Soc.*, 1914, vol. XXVI, n° 6.

Les méthodes avec emploi de sels neutres KCl (Daikuhara) NO^3K Hopkins $(\text{CH}^3\text{-COO})^2\text{Ca}$ (Jones), KI (Baumann) ne paraissent pas non plus pouvoir au point de vue quantitatif donner une mesure exacte de la quantité de chaux nécessaire à la neutralisation théorique. Par contre, elles fournissent une indication de grande valeur au point de vue purement qualitatif, notamment sous la forme que nous avons préconisée plus haut (appréciation colorimétrique du décalage du pH).

La méthode Comber recommandée aux Etats-Unis pour le triage des sols acides (solution alcoolique de sulfocyanure de K) se rattache au même principe et traduit la formation de sulfocyanure ferrique soluble dans l'alcool, ce dernier ne prenant naissance comme nous l'avons vu que pour les sols acides; mais ce phénomène n'est pas d'ordre absolument général, l'aluminium pouvant dans certains cas jouer le même rôle à lui seul. D'autre part au voisinage de la neutralité la réaction est peu sensible. Christensen ⁽¹⁾ a d'ailleurs constaté son insuffisance dans la pratique.

Il nous paraît que c'est seulement dans l'utilisation de l'électrotitrimétrie que l'uniformisation des résultats pourra être obtenue, en précisant en outre le rapport sol-eau (1 pour 10 dans nos essais personnels).

COMPARAISON DE LA MÉTHODE ÉLECTROMÉTRIQUE
ET DE LA MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE
DANS LA DÉTERMINATION DU pH DES LIMONS.

Pour l'application de la méthode colorimétrique nous avons adopté la technique suivante: 2 grammes de terre sont agités dans un tube à essai en verre neutre en présence de 15 centimètres cubes d'eau distillée et de 15 gouttes de colorant (série de Clark et Lubs). Nous évitons intentionnellement toute filtration ou transvasement étant donné le faible pouvoir tampon des solutions obtenues et la nécessité en conséquence d'éviter l'action

(1) *Tonind. Ztg.*, 1924, t. LXVIII, n° 16, p. 150.

de CO_2 de l'air. La lecture se fait après centrifugation au comparateur en utilisant un tube témoin renfermant simplement la même quantité d'eau et de terre et d'autre part une série de tubes étalons formant une échelle colorimétrique préparée d'avance au moyen de solutions tampon. Il n'y a pas d'absorption sensible pour la plupart des colorants de la série des sulfone phénolphtaléines et la lecture se fait sans peine à 0,1 près.

D'autre part au point de vue électrométrique nous avons utilisé l'électrode basculante de Knight ⁽¹⁾ qui permet l'agitation (capacité 100 centimètres cubes) (fig. p. 86). Cette électrode hydrogène est reliée à une électrode au calomel par un tube capillaire à robinet renfermant une solution gélifiée de KCl saturé. Les lectures sont faites par la méthode d'opposition avec utilisation d'un millivoltmètre étalonné (dispositif de Kling et Lassieur) ⁽²⁾. L'équilibre s'obtient généralement en quelques minutes et le pH est déduit de la lecture faite à ce moment au moyen de la formule de Nernst.

Nous donnons ci-après les résultats obtenus pour quelques terres à brique montrant la concordance entre les deux méthodes appliquées comme il vient d'être dit.

		pH ÉLECTROMÉTRIQUE	pH COLORIMÉTRIQUE (moyenne de 2 colorants différents).
Marest.	Sol.	7,10	7,10
	Terre à brique (sous-sol)	7,2	7,3
Saint Quentin.	Sol.	7,7	7,6
	Terre à brique (sous-sol)	7,05	7,15
Vendeuil.	Terre à brique.	7,0	6,9
Montbrehain.	Terre à brique.	7,32	7,4
Vouel.	Limon rouge.	7,5	7,55
Argile à silex (Chaourse).		7,38	7,40
Argile à silex (Blocus).		6,70	6,6
Argile de la Brie.		6,74	6,8

⁽¹⁾ *Journal of Ind. and Engin Chemistry*, 1920, vol. XII, n° 3.

⁽²⁾ *Bulletin Soc. chimique*, 9 juin 1922. Conférence de M. A. LASSIEUR.

Dans ces types de sols, les deux catégories donnent donc des résultats équivalents et ceci concorde avec la conclusion formulée par Gillespie ⁽¹⁾ sur la même question puis récemment par R. M. Barnett, Gerretsen et Hissink ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Journal Washington Acad. of. Sc.*, 1916, vol VI, n° 1, p. 7.

⁽²⁾ *Chem. Weekbl.*, 1924, t. XXI, n° 12, p. 145.

CHAPITRE V

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1° Nos recherches sur la texture des limons quaternaires du Nord de la France montrent qu'ils représentent le résultat de la destruction sous l'action des eaux, de sédiments tertiaires parmi lesquels les argiles de décalcification jouent le rôle le plus important. Ces limons présentent la plus complète analogie avec ceux du plateau de Villejuif, généralement rangés dans la catégorie des loess éoliens typiques. Si cette hypothèse éolienne ne se heurte à aucune impossibilité physique, il n'en demeure pas moins que la genèse de ces limons par voie hydrique s'accorde mieux avec leur constitution mécanique et leurs caractères généraux.

2° En ce qui concerne la classification de ces limons, il convient de considérer la terre à brique, non pas comme un sédiment distinct, mais comme dérivant directement de l'ergeron sous-jacent, par décalcification naturelle. Le limon rouge fendillé est l'homologue inférieur de la terre à brique, les mêmes phénomènes s'étant reproduits à deux reprises.

3° L'étude chimique de la constitution de la matière argileuse, celle des éléments accessoires, Mn, Ti, Fe, Ca, S, P, vient confirmer les conclusions de l'analyse mécanique dans cet ordre d'idées. Elle montre d'une part l'analogie de la matière argileuse des limons avec les argiles provenant de la décalcification de la craie; d'autre part, le mode d'évolution de la terre à brique avec le temps (décalcification, rubéfaction, acidification).

4° La matière argileuse de la terre à brique est formée essentiellement d'alumosilicates à structure kaolinique, de ferrisicates isomorphes des précédents, de limonite et d'une petite quantité de quartz dispersé. Les alumosilicates qui en constituent la fraction

essentielle n'ont pu être identifiés ni avec la kaolinite, ni avec aucune des argiles dont la constitution a été définie par les minéralogistes. Pour ces argiles amorphes, l'état physique paraît conditionner notamment la teneur en eau et son évolution. L'étude des phénomènes d'adsorption et des échanges d'ions conduit à ranger ces aluminosilicates dans la catégorie des silicates zéolithiques c'est-à-dire des sels hydratés de l'acide hypothétique aluminosiliciques.

5° L'étude du titane montre que cet élément se concentre dans la fraction argileuse proprement dite. Les argiles de décalcification de la craie sont aussi titanifères que la terre à brique, mais les sables tertiaires sont très pauvres en cet élément. La terre à brique a une teneur relativement constante (0,80 pour 100) en TiO_2 , beaucoup plus élevée que celle observée dans les kaolins.

6° La teneur en manganèse de la terre à brique est du même ordre de grandeur que celle observée pour le phosphore (0,3 à 0,6 pour mille). Mn paraît lié au fer, le rapport $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ étant voisin de 1/25; comme lui, il augmente dans la fraction colloïdale et il évolue progressivement de ses combinaisons insolubles par voie biochimique en surface.

7° L'oxyde de fer libre étant généralement confondu avec le fer combiné, nous avons mis au point un procédé de dosage permettant de le titrer séparément dans ces matériaux, où il se présente à l'état d'oxyde hydraté (limonite). L'application de cette méthode nous a permis non seulement de préciser l'interprétation de l'analyse chimique, mais encore, d'analyser le phénomène de rubéfaction, si intéressant, soit au point de vue théorique de l'évolution de ces dépôts, soit au point de vue pratique (formation de l'Alios).

8° Pour ces formations naturellement décalcifiées, nous avons cherché à préciser la nature des composés résiduels du calcium, qui s'y rencontrent, toujours en petite quantité. La teneur en phosphore de la terre à brique correspond à celle de sols pauvres. Le soufre n'y existe qu'à l'état de traces mais on y rencontre une petite quantité de carbone. La teneur en Cu est voisine de 1 milligramme.

9° La matière argileuse de la terre à brique se comporte comme un suspensioïde électronégatif. Nous avons procédé à la détermination du pouvoir flocculant à son égard, d'un certain nombre d'électrolytes. Celui-ci dépend étroitement de la valence des cations. Il existe un pH pour lequel la vitesse de dépôt passe par un maximum et un autre voisin pour lequel elle passe par un minimum, le pouvoir flocculant dans l'ensemble croissant avec la concentration en ions H^+ du milieu. La chaux manifeste une anomalie que nous avons envisagée. Enfin nous avons mis en évidence l'action stabilisante des solutions de savon très diluées.

10° La matière argileuse de la terre à brique retient énergiquement les colorants basiques et fixe les alcaloïdes tels que la quinine. Elle donne avec les bases et notamment avec la chaux des complexes d'adsorption dans lesquels la chaux fixée n'est que partiellement déplacée par l'acide carbonique, l'acide phénique ou les sels ammoniacaux. Les mêmes phénomènes ont été observés pour KOH , $Ba(OH)^2$, $Fe(OH)^3$, NH^4 , CaO , Ag^2O . Chacun de ces oxydes manifeste vis-à-vis de l'argile une affinité d'adsorption spécifique, indépendante de son poids moléculaire et de son équivalent basique..

11° La matière argileuse des limons donne lieu comme les silicates zéolithiques au phénomène de double échange d'ions. En présence de calcium sous une forme appropriée, l'ion K s'échange toujours uniquement avec l'ion Ca ; dans le cas contraire l'échange porte sur l'aluminium, le fer et même aussi sur le manganèse. Nous avons indiqué comment on peut accorder la théorie du mécanisme du pouvoir absorbant avec les faits observés.

12° Enfin nous avons montré le rôle important comme « tampons » joué par les colloïdes argileux et montré la relation entre ce phénomène et leurs propriétés. Nous en avons tiré quelques conclusions relatives à la question, si importante au point de vue biologique, mais encore si peu précise, de l'acidification de ces limons, de la nature de leur acidité et des méthodes permettant de l'évaluer. En particulier, nous avons exposé le parti qu'on peut tirer soit de la méthode colorimétrique soit de l'électrotrimétrie.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Phénomènes d'adsorption dans les colloïdes.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 janvier 1926.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

M. MOLLIARD.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

P. LAPIE.

